

VISIT...

LANZAROTE
Caliente.COM

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ им. А. Н. ЕСМЕЯНОВА
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

На правах рукописи

СИВАЕВ ИГОРЬ БОРИСОВИЧ

**НОВЫЕ МЕТОДЫ СИНТЕЗА ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ
ПОЛИЭДРИЧЕСКИХ ГИДРИДОВ БОРА**

02.00.08 – химия элементоорганических соединений

ДИССЕРТАЦИЯ
на соискание ученой степени
доктора химических наук

Москва – 2014

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение.	3
Глава 1. Общая характеристика методов функционализации полиэдрических гидридов бора.	5
Глава 2. Функционализация через атом азота (основания Шиффа и бензиламино производные).	30
Глава 3. Функционализация через атом кислорода (алкоксипроизводные).	46
Глава 4. Функционализация через раскрытие циклических оксониевых производных	54
Глава 5. Реакции ароматического C-H борирования. Кислотность Льюиса квази-бориниевых катионов.	93
Глава 6. Другие способы функционализации карборанов.	110
Выводы.	121
Экспериментальная часть.	123
Литература.	226

ВВЕДЕНИЕ

Синтез полиэдрических гидридов бора (боранов, карборанов и металлокарборанов) в 60-х годах прошлого века явился одним из ключевых моментов в развитии химии, который во многом послужил сближению неорганической, элементоорганической и органической химии [1]. Изучение свойств этих соединений существенно расширило современные представления о строении молекул и природе химических связей и привело к введению понятия трехмерной ароматичности, которое в настоящее время успешно используется для описания строения полиэдрических гидридов бора, кластеров переходных металлов, фуллеренов и их производных [2,3]. Помимо большого теоретического интереса, который представляют полиэдрические гидриды бора, было обнаружено что ряд их производных обладает практически важными свойствами, которые открывают возможность их применения в таких различных областях, как синтез новых лекарственных препаратов [4-12], получение термостойких полимеров и покрытий [13], переработка радиоактивных отходов [14,15], создание новых источников тока [16] и материалов для оптоэлектроники [17], катализ [18,19], и другие [20,21]. Это ставит новые задачи перед синтетической химией борных соединений и диктует необходимость разработки новых методов направленного синтеза различных производных полиэдрических боранов, карборанов и металлокарборанов.

Несмотря на большой прогресс, достигнутый за 50 лет в химии полиэдрических гидридов бора, подавляющее большинство исследований в этой области связано с икосаэдрическими карборанами $C_2B_{10}H_{12}$, наличие в остоле которых двух *CH* групп, обладающих кислым характером, позволяет использовать для работы с ними богатый синтетический арсенал органической химии. Что же касается анионных полиэдрических гидридов бора, синтетическая работа с которыми часто осложняется сложностью выделения и очистки полученных продуктов, то в литературе до настоящего времени были описаны, главным

образом, первичные реакции замещения в этих системах, тогда возможности их дальнейшей функционализации изучены, как правило, крайне недостаточно.

Данная диссертационная работа посвящена разработке новых эффективных методов синтеза различных функциональных производных полиэдрических гидридов бора, которые могут быть использованы получения борсодержащих биологически активных молекул и новых материалов, и представляет собой итог исследований, проводившихся автором в течение последних 15 лет в Лаборатории алюминий- и борорганических соединений Института элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова.

Автор выражает искреннюю благодарность всем тем, кто внес свой вклад в выполнение и обсуждение различных частей данной работы, и без кого она никогда не обрела бы настоящую форму, - в первую очередь заведующему Лабораторией алюминий- и борорганических соединений, где была выполнена эта работа, В. И. Брегадзе за постоянный интерес и поддержку, своим бывшим и настоящим студентам и аспирантам В. И. Брагину, А. В. Приказнову, М. Ю. Стогний, А. В. Шмалько, М. В. Захаровой, С. А. Ануфриеву - за проделанную большую синтетическую работу и постоянные вопросы, которые всегда являлись отличным стимулом для дальнейших исследований, своим соавторам и коллегам по ЛАБОС А. А. Семиошкину, И. А. Лобановой, С. В. Тимофееву, И. Д. Косенко - за постоянный интерес и активную помощь, как в проведении ряда исследований, так и при обсуждении их результатов, другим сотрудникам ЛАБОС - С. А. Глазуну, О. Б. Жидковой, А. В. Ильиновой, Ю. Н. Ласьковой, Л. С. Подвысоцкой и Л. А. Чекулаевой - за постоянную готовность помочь и замечательную творческую атмосферу в лаборатории. Кроме того, автор выражает огромную благодарность своим соавторам из других организаций, которые внесли большой вклад в выполнение различных частей данной работы, - А. В. Орловой и Л. О. Кононову (ИОХ РАН), М. А. Грину и А. Ф. Миронову (МИТХТ), А. В. Феофанову (ИБХ РАН), С. Шёбергу и В. Толмачеву (Университет г. Уппсала).

Глава 1. Общая характеристика методов функционализации полиэдрических гидридов бора

Практическое использование производных полиэдрических гидридов бора, помимо их специфических свойств, связано с доступностью и устойчивостью исходных борных кластеров. В то время как доступность во многом определяется потребностью в конкретных соединениях, что приводит к увеличению масштабов синтеза и, при необходимости, к разработке новых методов их получения, низкая устойчивость ряда борных полиэдров обычно является критическим фактором, ограничивающим их применение. На Рис. 1 приведены основные типы наиболее устойчивых и доступных полиэдрических гидридов бора.

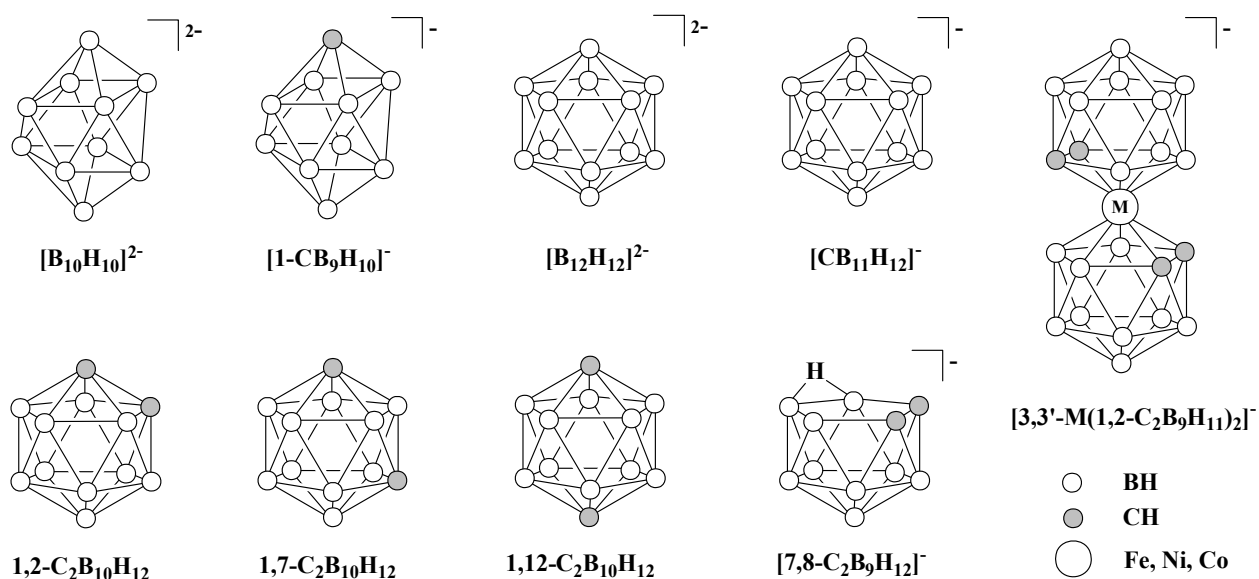


Рис. 1. Основные типы полиэдрических гидридов бора.

Методы функционализации полиэдрических гидридов бора, несмотря на ряд общих черт, во многом зависят от свойств конкретной бороводородной системы. Целью данной главы является анализ основных подходов к синтезу функциональных производных полиэдрических гидридов бора представленных на

Рис. 1, за исключением новых подходов, являющихся предметом настоящей работы, которые будут рассмотрены в следующих главах.

орто-Карборан. Самым известным и наиболее изученным из полиэдрических гидридов бора является 1,2-дикарба-клозо-додекаборан (*орто*-карборан), представляющий собой почти правильный икосаэдр с двенадцатью вершинами, десять из которых заняты атомами бора и две атомами углерода [22]. Молекула *орто*-карборана обладает двумя плоскостями симметрии, одна из которых проходит через связь углерод-углерод, а вторая перпендикулярна этой связи. Устойчивость икосаэдрического остова является следствием делокализации 26 электронов с образованием трехмерной ароматической структуры [2,3]. Электронная плотность в молекуле *орто*-карборана распределена неравномерно, что приводит к различным электронным эффектам карборанильной группы как заместителя в зависимости от положения замещения в карборановом остове. Так, 1-*орто*-карборанильная группа обладает сильным электроноакцепторным эффектом ($\sigma_i = 0.38$), тогда как 9-*орто*-карборанильная группа, замещенная по атому бора противоположащему атому углерода, обладает сильным электронодонорным эффектом ($\sigma_i = -0.23$) [23,24]. Электронные эффекты карборанильной группы необходимо учитывать при использовании производных с функциональными группами, связанными с карборановым остовом как непосредственно, так и через короткий (метиленовый) или ароматический спейсер.

Связанные с атомами углерода атомы водорода *орто*-карборана обладают кислым характером ($pK_a \approx 23$) и замещаются на металл при действии металлирующих агентов, таких как *n*-бутиллитий, реактивы Гриньяра и амиды щелочных металлов. Функционализация CН связи через реакции металлирования является наиболее востребованным подходом к синтезу различных органических и элементоорганических производных карборана [22,24] (Схема 1).

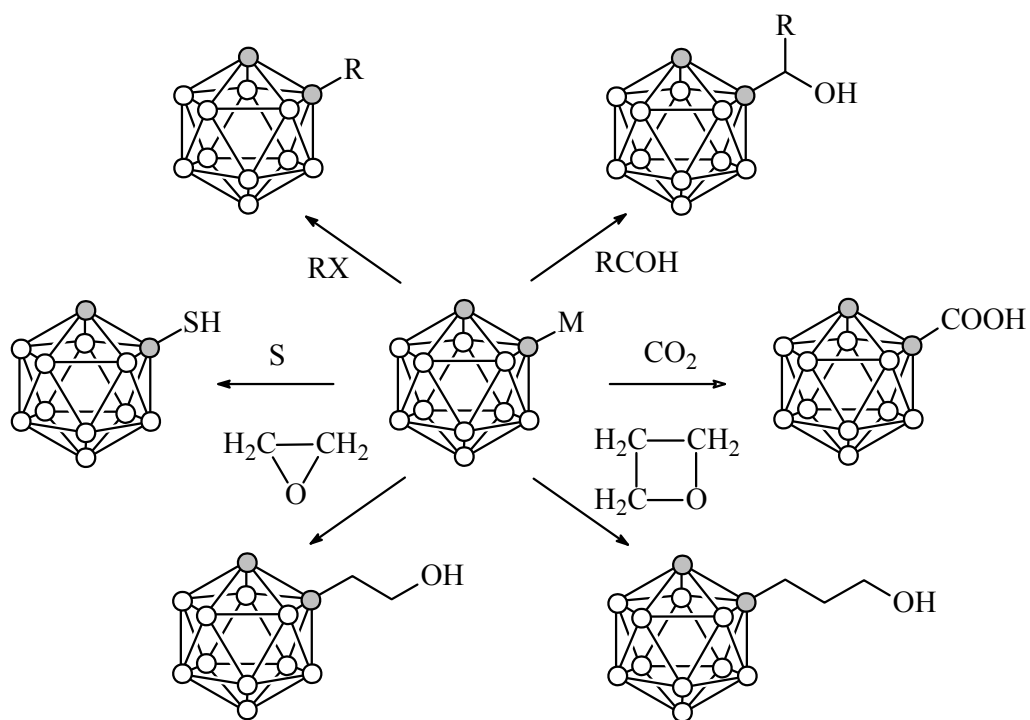


Схема 1

Описано также несколько примеров СН-функционализации *орто*-карборана без образования металлопроизводных: алкилирование [25] и цианоэтилирование [26-28] в присутствии гидроксид-иона, а также взаимодействие с альдегидами в присутствии фторид-иона [29] (Схема 2).

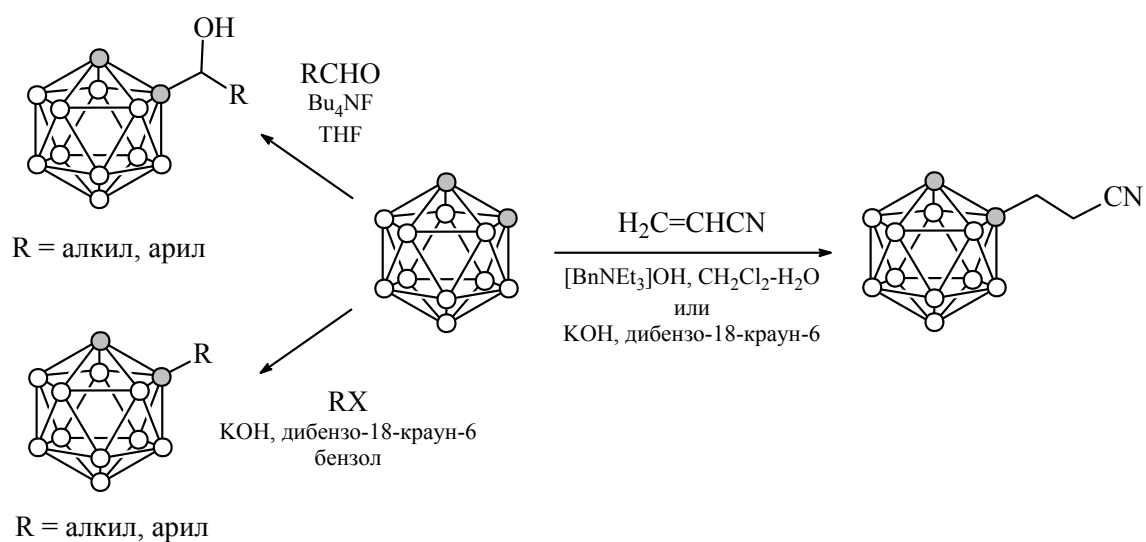


Схема 2

Одной из проблем, возникающих в синтезах на основе монолитиевого производного *орто*-карборана, является его диспропорционирование на дилитиевое производное и исходный *орто*-карборан, при этом соотношение образующихся продуктов зависит от растворителя и температуры [22,30] (Схема 3).

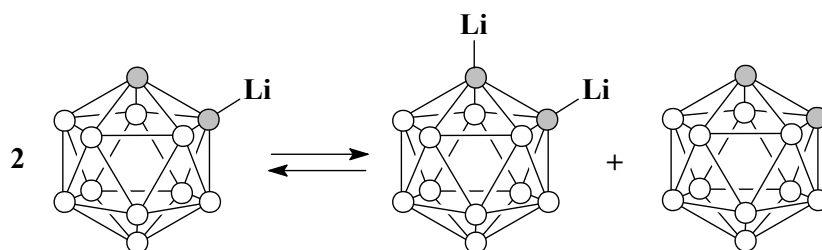


Схема 3

Таким образом, реакции металлирования *орто*-карборана с последующей обработкой электрофильными агентами часто приводят к образованию смеси моно- и дизамещенных производных (Схема 4).

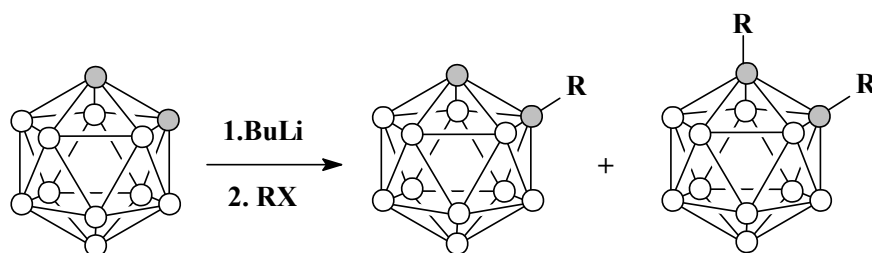


Схема 4

Одним из путей решения этой проблемы является защита одного из атомов углерода с помощью легко удаляемого объемного заместителя. Так, при обработке дилитиевого производного карборана *трет*-бутилдиметилсилил хлоридом из-за стерических затруднений происходит замещение только одного атома лития. Последующая обработка монолитийкарборана электрофильными

реагентами и снятие силильной защиты фторид ионом приводят к соответствующим монозамещенным производным [31] (Схема 5).

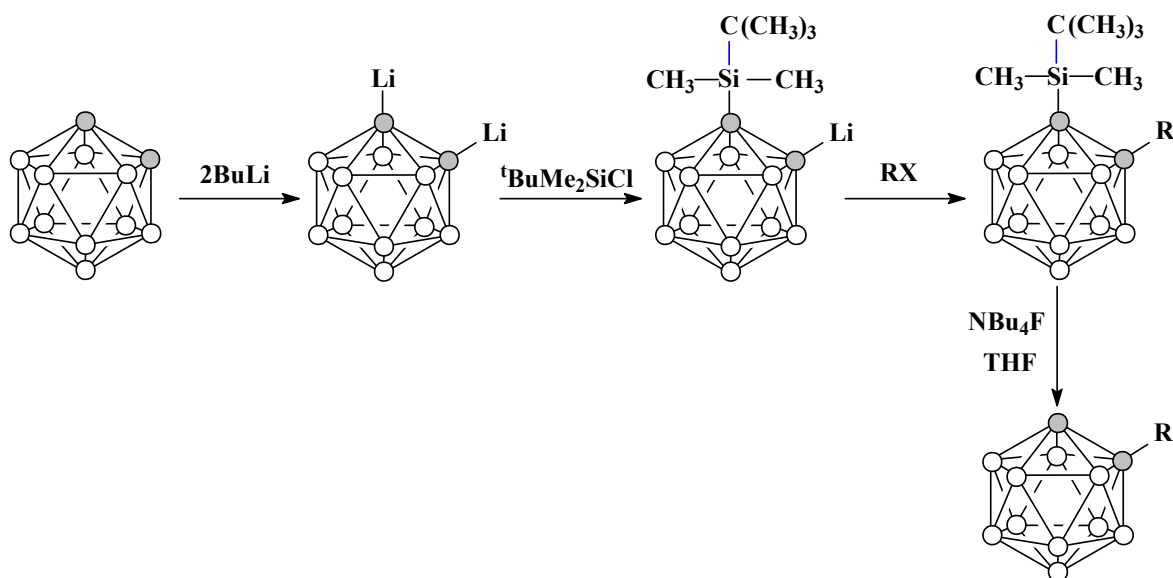


Схема 5

Принципиально иным подходом к получению функциональных производных *орто*-карборана является взаимодействие комплексов декаборана 6,9-B₁₀H₁₂L₂ (L = MeCN, R₃N, R₂S) с монозамещенными ацетиленами. При этом реакции часто проводят без выделения промежуточного комплекса. Выходы реакций варьируются в широких пределах (10-70 %) в зависимости от природы ацетилена (Схема 6). Следует отметить, что данный метод неприменим для ацетиленов, содержащих гидроксильные, карбоксильные и другие кислые группы, которые могут реагировать с декаборановым остовом, а также для ацетиленов, содержащих заместители, которые могут восстанавливаться при взаимодействии с декабораном (нитро группы, формильные группы, азометиновые фрагменты). Для того чтобы избежать протекания побочных реакций, приводящих к снижению выхода целевого продукта, обычно используют различные защитные группы - для спиртов и кислот обычно применяют сложноэфирную и триметилсилильную защиту, для аминов – амидную, для альдегидов – диацетальную и т. д. [22]. В

ряде случаев хорошие результаты дает использование в качестве растворителя ионных жидкостей [32].

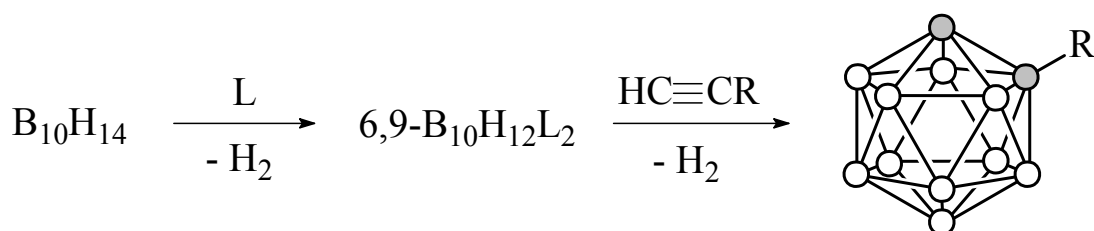
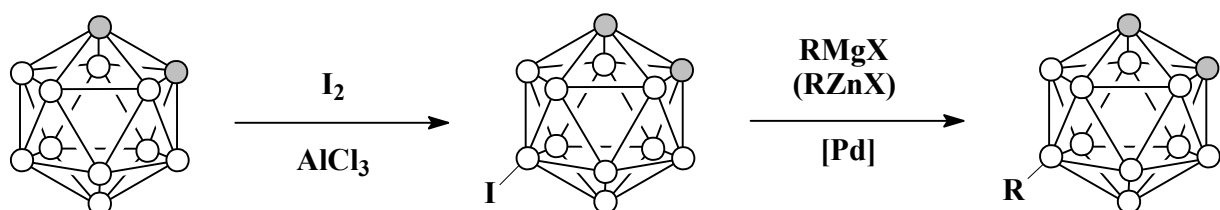


Схема 6

Классическим методом модификации карборанов по атомам бора является Pd-катализируемое кросс-сочетание иодпроизводных карборанов с реактивами Гриньяра и цинкорганическими реагентами [22,33-40]. Использование цинкорганических реагентов, в отличие от магнийорганических, не приводит к металлизации СН-групп карборана и позволяет вводить в молекулу заместители с функциональными группами. 9-иодпроизводное карборана может быть получено электрофильным иодированием *орто*-карборана, которое приводит к замещению при наиболее удаленных от атомов углерода атомах бора [41-43] (Схема 7).



R = алкил, арил

Схема 7

Окисление 9-алкил-*орто*-карборанов оксидом хрома(VI) приводит к получению *орто*-карборан-9-ил карбоновой кислоты [44,45], которая, в свою очередь, может быть легко трансформирована в соответствующие нитрил [45] и изоцианат [46] (Схема 8).

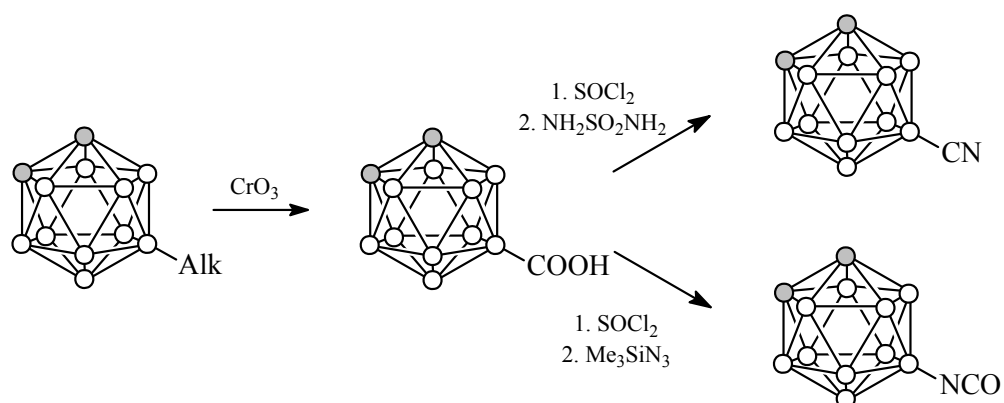


Схема 8

Окисление 9-винил-*орто*-карборана $\text{PhI}(\text{OAc})_2$ в присутствии OsO_4 приводит к *орто*-карборан-9-илуксусной кислоте, а гидроборирование с последующим мягким окислением NaBO_3 приводит к 2-(*орто*-карборан-9-ил)этанолу [47] (Схема 9).

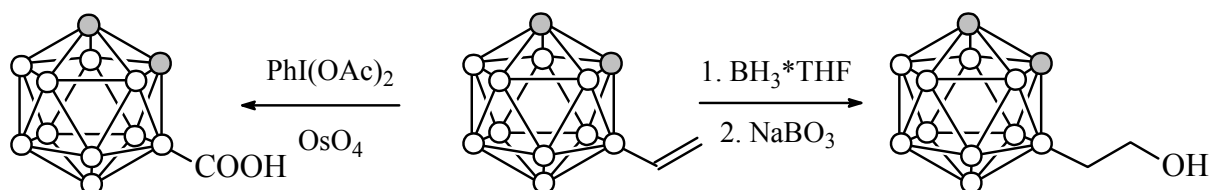


Схема 9

В свою очередь, окисление 9-аллил-*орто*-карборана перманганатом калия приводит к получению *орто*-карборан-9-ил уксусной кислоты [47] (Схема 10).

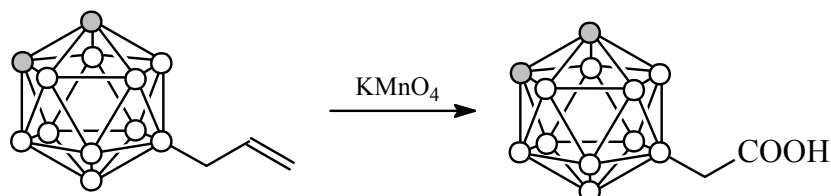


Схема 10

Еще одним примером модификации *орто*-карборана по атому бора является его гидросульфирование при реакции с серой в присутствии AlCl_3 . При этом образуется смесь 9-меркапто и 9,12-димеркаптопроизводных [48,49] (Схема 11).

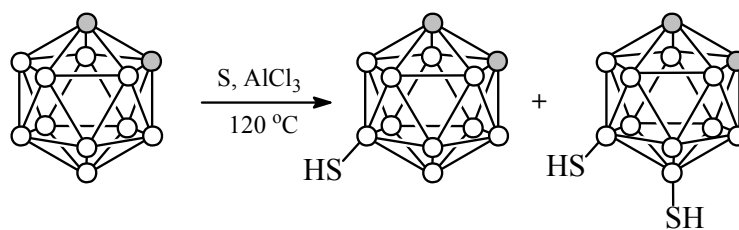


Схема 11

Другой способ получения 9-меркаптопроизводного заключается в обработке *орто*-карборана S₂Cl₂ в присутствии AlCl₃ с последующим восстановлением образующегося дисульфида цинком в смеси соляной и уксусной кислот [50,51] (Схема 12).

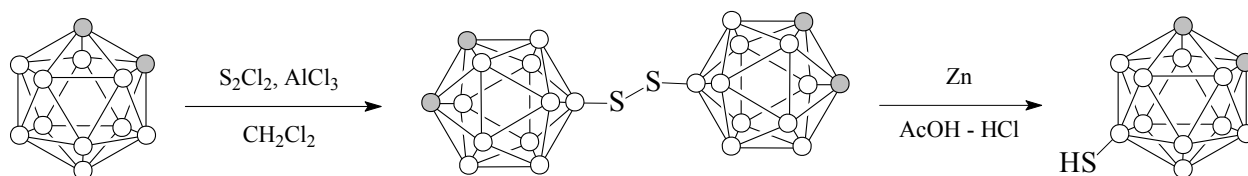


Схема 12

Недавно предложен более удобный способ получения 9-меркаптопроизводного через Pd-катализируемое кросс-сочетание 9-иод-*орто*-карборана с триизопропилсилан-тиолом с последующим снятием силильной защиты обработкой соляной кислотой [52] (Схема 13).

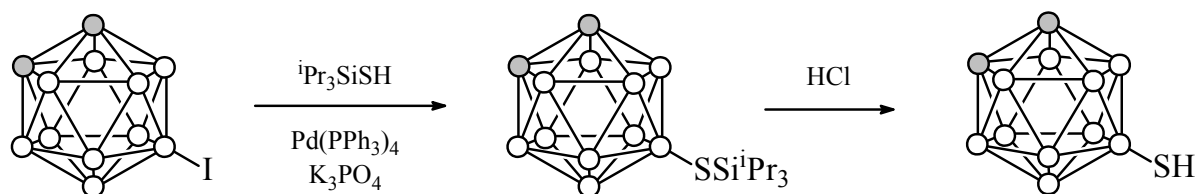


Схема 13

Необычным примером функционализации *орто*-карборана является синтез его 3-амино-производного при восстановлении исходного карборана металлическим натрием в жидком аммиаке с последующим окислением образующегося дианиона перманганатом калия [53-56] (Схема 14).

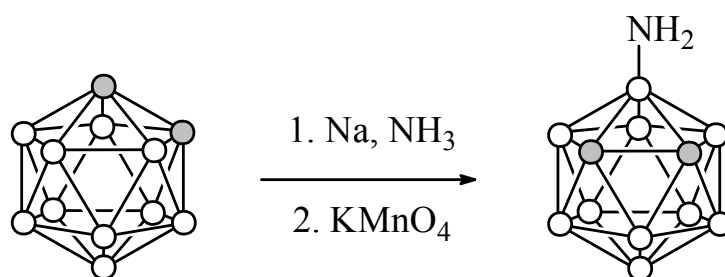


Схема 14

Химические свойства 3-амино-*орто*-карборана аналогичны свойствам анилинов [53-57] - он легко алкилируется и ацилируется, вступает в реакции конденсации с ароматическими изоцианатами и альдегидами с образованием соответствующих мочевин и оснований Шиффа. При обработке фосгеном 3-амино-*орто*-карборан легко трансформируется в соответствующий изоцианат. Взаимодействие формильного производного 3-амино-*орто*-карборана с дегидратирующими агентами (оксихлоридом фосфора или реактивом Бургесса) приводит к соответствующему изонитрилу, который при 200-220 °С перегруппировывается в 3-нитрил-*орто*-карборан. Диазотирование 3-амино-*орто*-карборана с последующим пиролизом диазопроизводного дает 3-гидрокси-*орто*-карборан. Аналогичный подход был использован для получения 3-галоген-*орто*-карборанов (Схема 15).

Другим, более общим, подходом к введению заместителей в положение 3 *орто*-карборана является внедрение борного фрагмента в открытую пентагональную грань *нидо*-карборана. Этот подход наиболее часто используется для синтеза 3-галоген-*орто*-карборанов [58-61] и дальнейшей их модификации [52,60,62] (Схема 16).

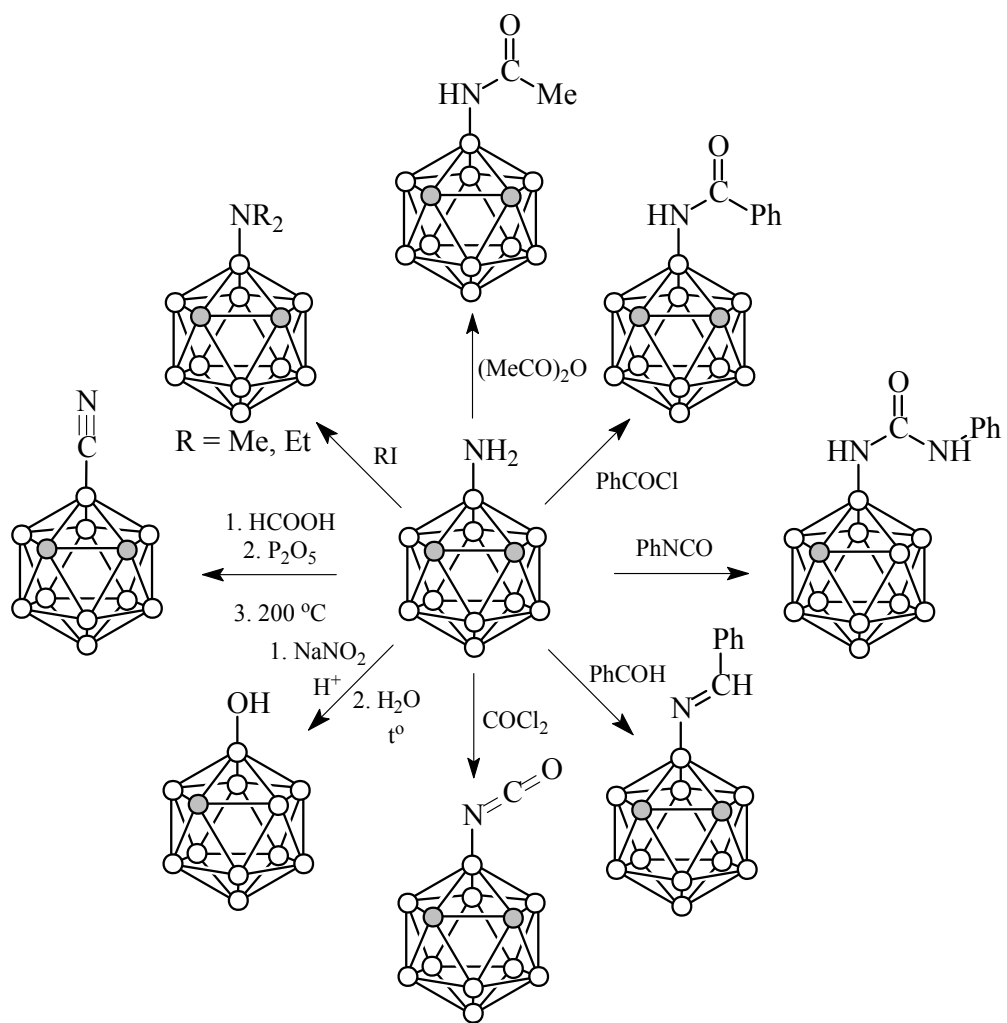


Схема 15

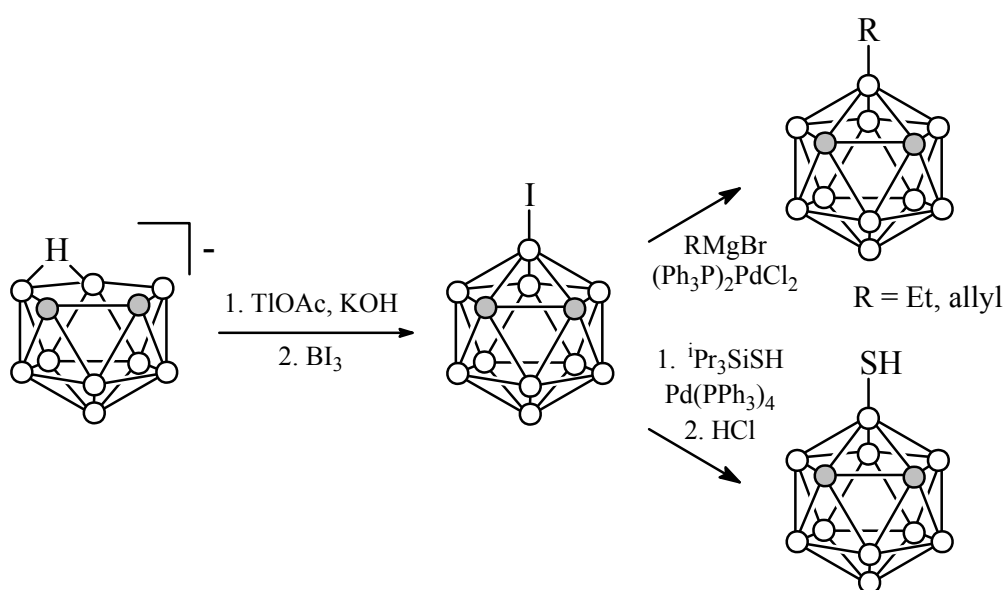


Схема 16

Другим вариантом такого подхода является непосредственное внедрение в открытую пентагональную грань *нидо*-карборана атома бора с арильными, алкильными или алкокси заместителями [58,63-66] (Схема 17).

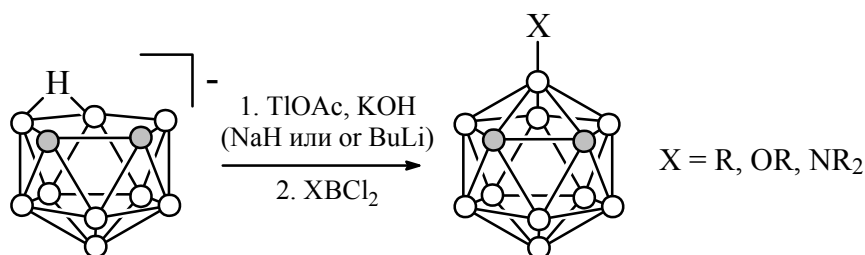


Схема 17

мета- и пара-Карбораны. 1,7-дикарба-клозо-додекаборан (*мета*-карборан) и 1,12-дикарба-клозо-додекаборан (*пара*-карборан) являются структурными изомерами *орто*-карборана. *мета*-Карборан образуется при термической изомеризации *орто*-карборана при 400-500 °С. Дальнейшее нагревание до 600-700 °С приводит к частичной изомеризации *мета*-карборана в *пара*-карборан [67] (Схема 18).

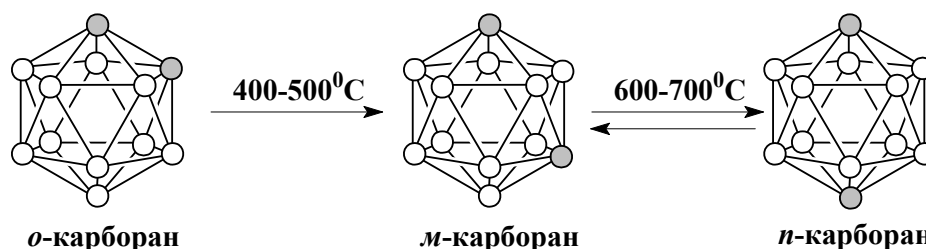


Схема 18

Для получения функциональных производных *мета*- и *пара*-карборанов могут быть использованы синтетические методы, описанные для *орто*-карборана. Основными их отличиями являются значительно меньшая кислотность СН групп ($\text{pK}_a \approx 28$ для *мета*- и $\text{pK}_a \approx 30$ для *пара*-изомеров), что приводит к их меньшей реакционной способности в реакциях металлирования [22], и повышенная устойчивость карборанового остова по отношению к нуклеофилам, что позволяет существенно расширить круг реакций кросс-сочетания с участием их иодпроизводных [22,52,62,68-73].

7,8-Дикарба-нидо-ундекаборат-анион. Под действием сильных нуклеофилов *орто*-карборан подвергается частичной деструкции до анионной *нидо*-формы (7,8-дикарба-нидо-ундекаборатного аниона $[7,8-C_2B_9H_{12}]^-$) за счет отрыва одной борной вершины от *клозо*-карборанового остова. *Клозо*→*нидо* трансформация остова часто используется для придания водорастворимости различным производным карборана, а также для получения дикарболлильных лигандов и металлокарборанов на их основе. Для деградации *клозо*-карборановой структуры чаще всего используется спиртовой раствор гидроксида калия или гидроксида натрия в спирте. В случае производных с чувствительными к щелочной обработке заместителями в качестве деборирующих агентов также используют пиперидин и фторид-ион [74] (Схема 19).

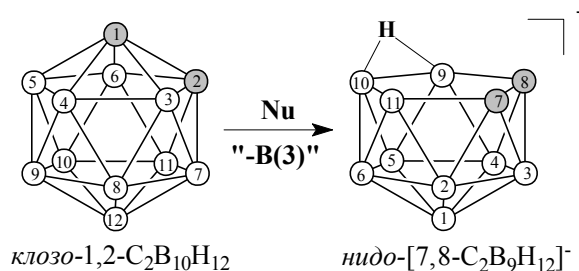


Схема 19

Основным способом получения функциональных производных *нидо*-карборана является деградация соответствующих *клозо*-карборановых производных. Альтернативные подходы, основанные на введении заместителя в незамещенный *нидо*-карборан по разным причинам не получили должного развития. Потеря *клозо*-структуры приводит к резкому снижению кислотности СН групп в *нидо*-карборане, что препятствует его дальнейшей функционализации через атом углерода. Из реакций замещения по атомам бора лучше всего изучено электрофильное галогенирование, приводящее к замещению в положениях 9 и 11 борного остова (Схема 20). В качестве галогенирующих агентов могут использоваться соответствующие галогены или *N*-галогенсукцинимиды [75-78].

Следует отметить, что именно с легкостью введения галогенной метки в остов *нидо*-карборана связан растущий интерес к использованию производных *нидо*-карборана в качестве препаратов для радиоизотопной диагностики.

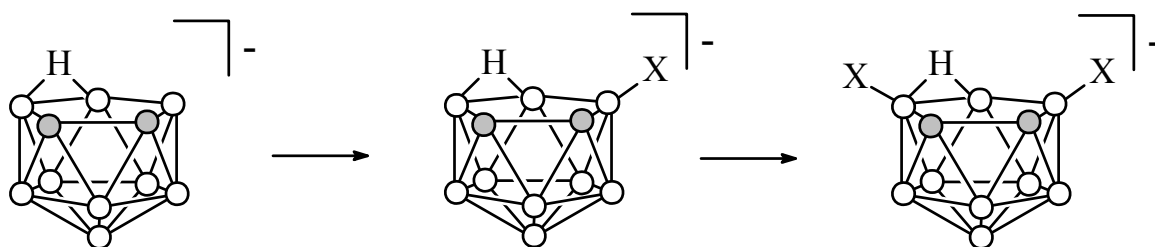


Схема 20

Прямое алкилирование *нидо*-карборана осложняется рядом перегруппировок карборанового остова [74], однако алкилпроизводные могут быть получены Pd-катализируемым кросс-сочетанием иодпроизводных с реагентами Гриньяра [79]. Вместе с тем, синтетическая полезность этого подхода ограничена доступностью содержащих функциональные группы реагентов Гриньяра. По-видимому, большего внимания в этой связи заслуживают реакции *нидо*-карборана с ацил- [80] и сульфенил- [81] хлоридами. В целом же, разработка новых подходов к синтезу функциональных производных *нидо*-карборана представляет собой актуальную и интересную задачу, некоторые варианты решения которой будут представлены в соответствующих главах.

кклозо-Додекаборат-анион. В отличие от икосаэдрических карборанов, *кклозо*-додекаборатный анион $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ не содержит в своем остове атомов углерода, что делает невозможным использование для его функционализации богатого арсенала методов, разработанных для синтеза производных карборанов. Другими, менее очевидными на первый взгляд, последствиями отсутствия атомов углерода являются отсутствие ярко выраженного реакционного центра, обусловленное высокой, близкой к сферической, симметрией борного остова, и

его высокая реакционная способность по отношению к электрофильным агентам, что во многих случаях приводит к образованию смесей производных с различной степенью замещения. С другой стороны, наличие простых и удобных методов синтеза из недорогого сырья делают его одним из наиболее доступных полиэдрических гидридов бора. К другим достоинствам, важным для использования в медицине, относятся низкая токсичность и хорошая растворимость в воде в виде солей щелочных металлов. Дополнительным преимуществом *клозо*-додекаборатного аниона по сравнению с карборанами является легкость замещения атомов водорода галогенами, что позволяет вводить в полученные соединения радиогалогенную метку и существенно облегчает изучение их распределения в организме и фармакокинетики. Поэтому разработка новых способов синтеза функциональных производных *клозо*-додекаборатного аниона представляет собой весьма непростую и актуальную задачу [82,83].

Как правило, первым шагом является введение в *клозо*-додекаборатную систему первичного заместителя - реакционного центра - который затем может быть модифицирован. В качестве таких первоначальных заместителей могут выступать атом иода, гидроксигруппы, меркапто- или амино-группы. Следует отметить, что, несмотря на легкость получения моноиодпроизводного *клозо*-додекабората $[B_{12}H_{11}I]^{2-}$ [84,85], его дальнейшее использование в Pd-катализируемых реакциях кросс-сочетания не получило широкого развития как в связи с ограниченной доступностью содержащих функциональные группы реактивов Гриньяра, так и сильным донорным характером борного остова [86] (Схема 21).

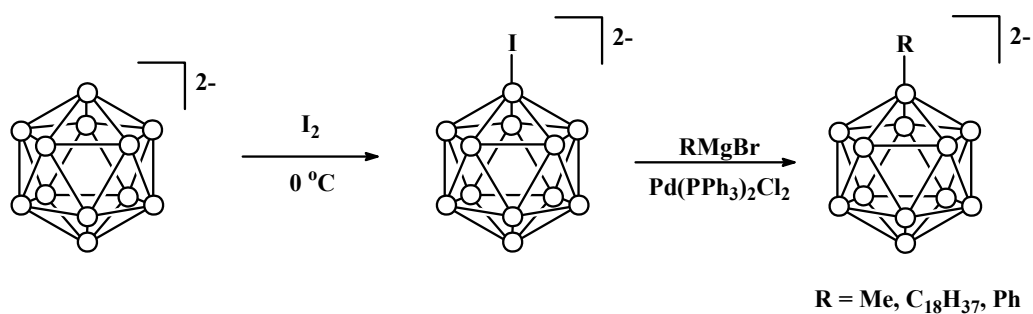


Схема 21

Значительно большим потенциалом модификации обладают гидрокси-, меркапто- и аминопроизводные *клозо*-додекаборатного аниона. В связи с достаточно длительным периодом использования натриевой соли меркапто-*клозо*-додекабората $\text{Na}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{SH}]$ в БНЗТ методы синтеза этого производного и его дальнейшей функционализации развиты в гораздо большей степени по сравнению с гидрокси- и аминопроизводными.

Для получения меркаптопроизводного обычно используются реакции аниона $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ с различными тиамидами в кислой среде с последующим щелочным гидролизом образующихся интермедиатов [87-90] (Схема 22).

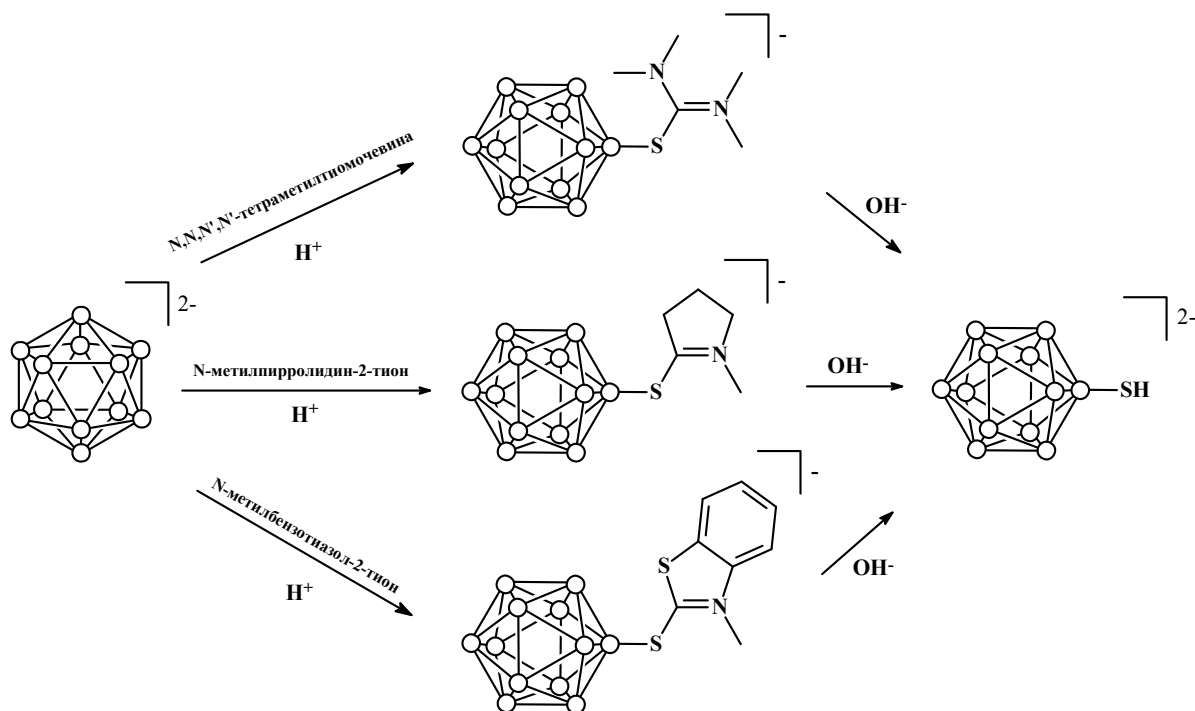


Схема 22

Альтернативные методы, базирующиеся на использовании дешевой тиомочевины, включают электрохимическое окисление *клозо*-додекаборатного аниона в присутствии тиомочевины [91] или его реакцию с формамидин-дисульфид дихлоридом [92] с последующим щелочным гидролизом образующегося интермедиата (Схема 23).

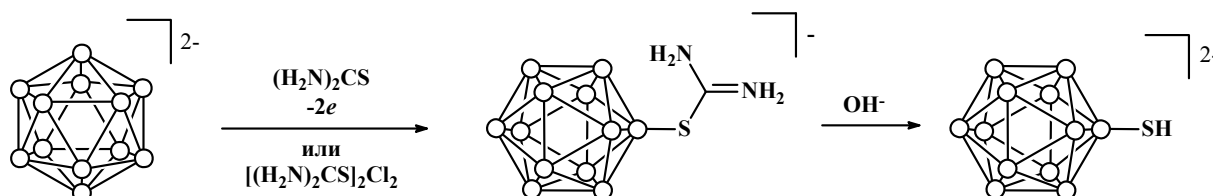


Схема 23

Реакция меркаптопроизводного с ацилхлоридами в присутствии пиридина приводит к соответствующим тиоэфирам $[B_{12}H_{11}SC(O)R]^{2-}$ ($R = Me, Ph$) [93], однако этот подход не нашел широкого применения для получения функциональных производных *клозо*-додекаборатного аниона и был использован, главным образом, для получения ряда бор-содержащих порфиринов [94-98].

Гораздо большее развитие получило алкилирование меркаптопроизводного *клозо*-додекаборатного аниона. Следует отметить, что электронодонорный характер борного остова способствует стабилизации сульфониевых производных и поэтому алкилсульфидные производные $[B_{12}H_{11}SR]^{2-}$ гладко образуются только в случае стерически затрудненных алкилгалогенидов, тогда как реакция с незатрудненными алкилгалогенидами, как правило, приводит к $[B_{12}H_{11}SR_2]^-$ [93,99] (Схема 24).

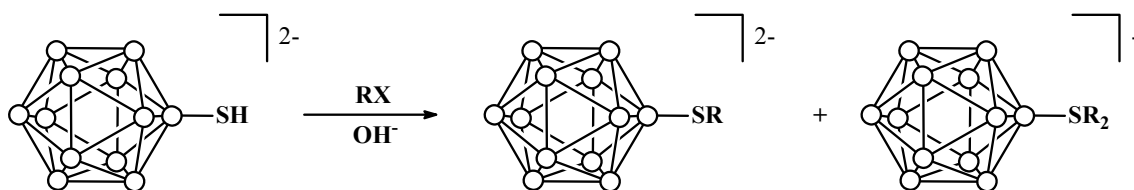


Схема 24

Диметилсульфониевые производные могут быть частично деметилированы при обработке фталимидом калия в диметилформамиде, этилтиолатом натрия в этаноле или натрием в жидком аммиаке [100] (Схема 25). Очевидно, что такой подход не может быть использован для деалкилирования диалкилсульфониевых производных, содержащих чувствительные функциональные группы.

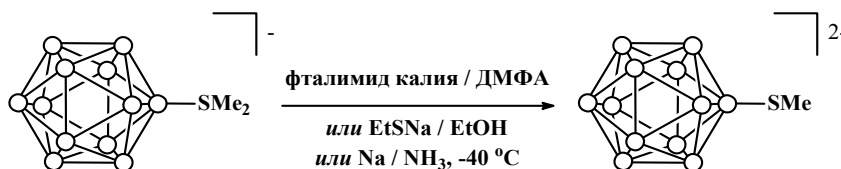


Схема 25

Поэтому Габелем и сотрудниками был предложен другой подход для получения алкилсульфидных производных, основанный на легком удалении 2-цианоэтильной группы в сульфониевых производных при обработке основаниями. Первоначально меркаптопроизводное диалкилируется 2-цианоэтилбромидом, затем удаляется одна цианоэтильная группа и алкилсульфид $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CN}]^{2-}$ алкилируется до сульфониевого производного соответствующим галогеналканом. На последней стадии проводится удаление оставшейся цианоэтильной группы с получением целевого продукта [93,99] (Схема 26).

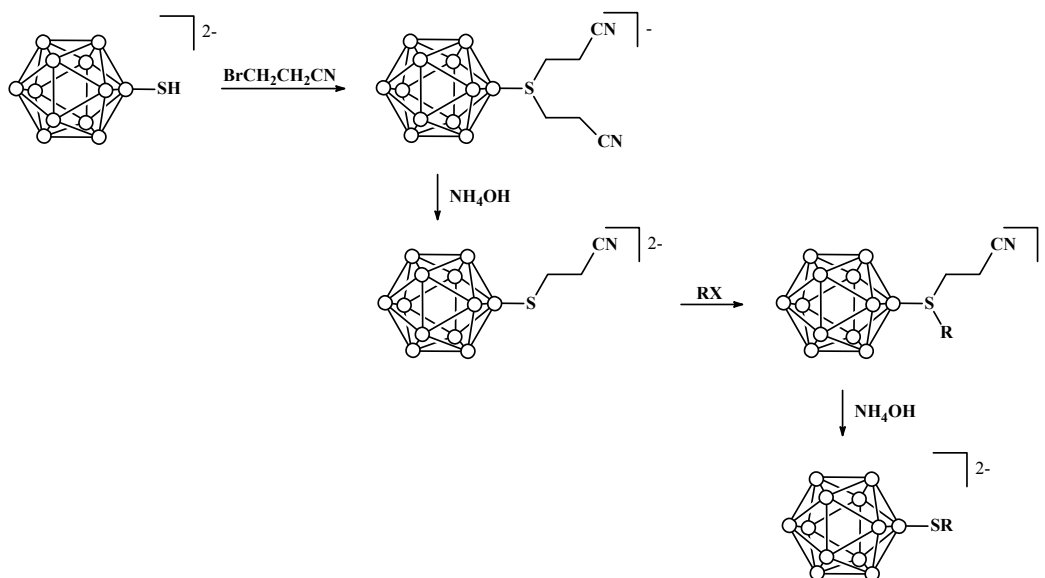


Схема 26

Этот подход был широко использован для синтеза различных бор-содержащих биомолекул, таких как сахара [101], липиды [102-104], стероиды [105], кумарины [106].

Методы дальнейшей функционализации amino- и гидроксипроизводных *клозо*-додекаборатного аниона будут подробно рассмотрены в Главах 2 и 3, соответственно.

Карба-клозо-додекаборат-анион. Карба-клозо-додекаборатный анион $[\text{CB}_{11}\text{H}_{12}]^-$ является изоструктурным и изоэлектронным аналогом *клозо*-додекаборатного аниона $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ и икосаэдрических дикарборанов $\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{12}$ [107-109]. Как и в случае дикарборанов, связанный с атомом углерода атом водорода в $[\text{CB}_{11}\text{H}_{12}]^-$ обладает кислым характером и замещается на металл при действии *n*-бутиллития, что открывает путь к его функционализации через атом углерода (Схема 27). Другой интересный подход, предложенный недавно для синтеза *C*-арил производных карба-клозо-додекаборатного аниона, заключается во внедрении 4-замещенных бензаль-хлоридов $4\text{-XC}_6\text{H}_4\text{CHCl}_2$ в открытую грань доступного [*нидо*- $\text{B}_{11}\text{H}_{14}$] $^-$ [110] (Схема 28). С другой стороны, как и в случае других полиэдрических гидридов бора, анион $[\text{CB}_{11}\text{H}_{12}]^-$ вступает в реакции электрофильного замещения, при этом, как и в случае дикарборанов $\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{12}$, местом первичной атаки является атом бора, наиболее удаленный от атома углерода. По реакционной способности в реакциях электрофильного замещения карба-клозо-додекаборатный анион $[\text{CB}_{11}\text{H}_{12}]^-$ занимает промежуточное положение между *клозо*-додекаборатным анионом и дикарборанами $\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{12}$. Так, при обработке иодом моноиодирование $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ в водно-спиртовом растворе протекает очень быстро уже при 0 °C, моноиодирование *орто*-карборана требует кипячения в хлористом метиле в присутствии AlCl_3 как катализатора, а

моноиодирование $[\text{CB}_{11}\text{H}_{12}]^-$ протекает при комнатной температуре в уксусной кислоте [111] (Схема 27).

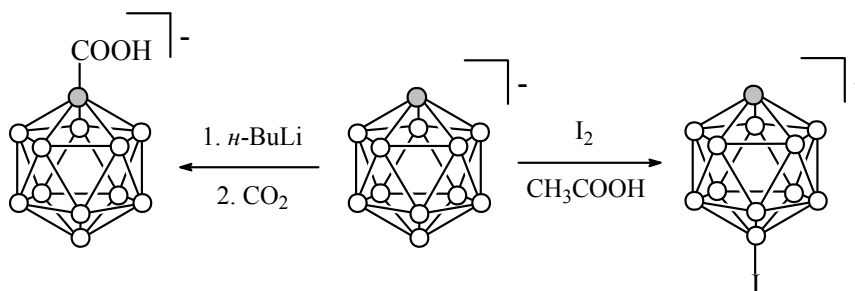


Схема 27

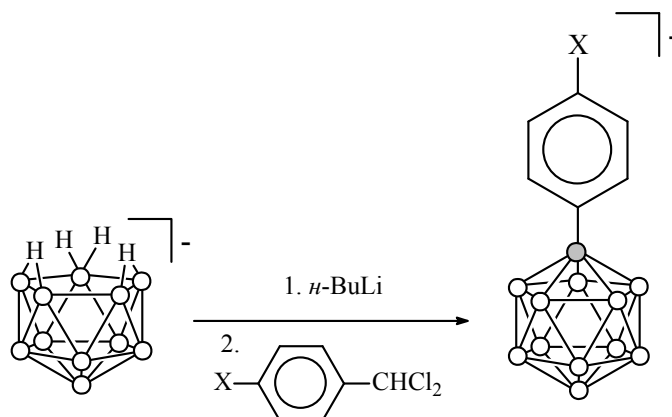


Схема 28

Следует отметить, что в отличие от аниона $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ и карборанов $\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{12}$, развитие химии которых в последнее время связано с возможностью использования их производных в медицине, стремительный прогресс в химии карба-клозо-додекаборатного аниона в последние 20 лет вызван, главным образом, использованием его полигалоген- и полиметилпроизводных как слабо-координирующихся анионов для стабилизации высоко-реакционных катионов (карбокатионов, фуллеренов, протонированных аренов), а также реактивных катионных металлокомплексов и высокореакционных кислот Льюиса в катализе.

Бис(дикарболлид) кобальта. Еще одним из полиэдрических гидридов бора, химия которого претерпела стремительное развитие в течение последних 15-20 лет, является бис(дикарболлид) кобальта $[\text{3,3'}\text{-Co}(\text{1,2-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})_2]^-$ [112]. Поскольку в основе синтеза бис(дикарболлид) кобальта лежит реакция солей кобальта с

депротонированным *нидо*-карбораном (дикарболлидом), многие его функциональные производные могут быть получены сборкой из соответствующих производных *нидо*-карборана. Однако этот подход не позволяет получать монозамещенные производные аниона $[3,3'\text{-Co}(1,2\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})_2]^-$. В последнее время все большую роль в синтезе функциональных производных играют реакции замещения в металл-карборановом остове. Как и в *клозо*-карборанах, связанные с атомами углерода атомы водорода в бис(дикарболлиде) кобальта обладают кислым характером и замещаются на металл при действии *n*-бутиллития, что позволяет проводить функционализацию через атом углерода [113]. Однако, как правило, даже использовании 1 экв. *n*-BuLi в качестве побочного продукта происходит образование продуктов замещения в обоих дикарболлидных лигандах, что снижает выход целевого продукта и затрудняет его очистку. Поэтому этот подход не получил достаточного развития и был использован для получения лишь небольшого круга производных бис(дикарболлид) кобальта [114-116] (Схема 29).

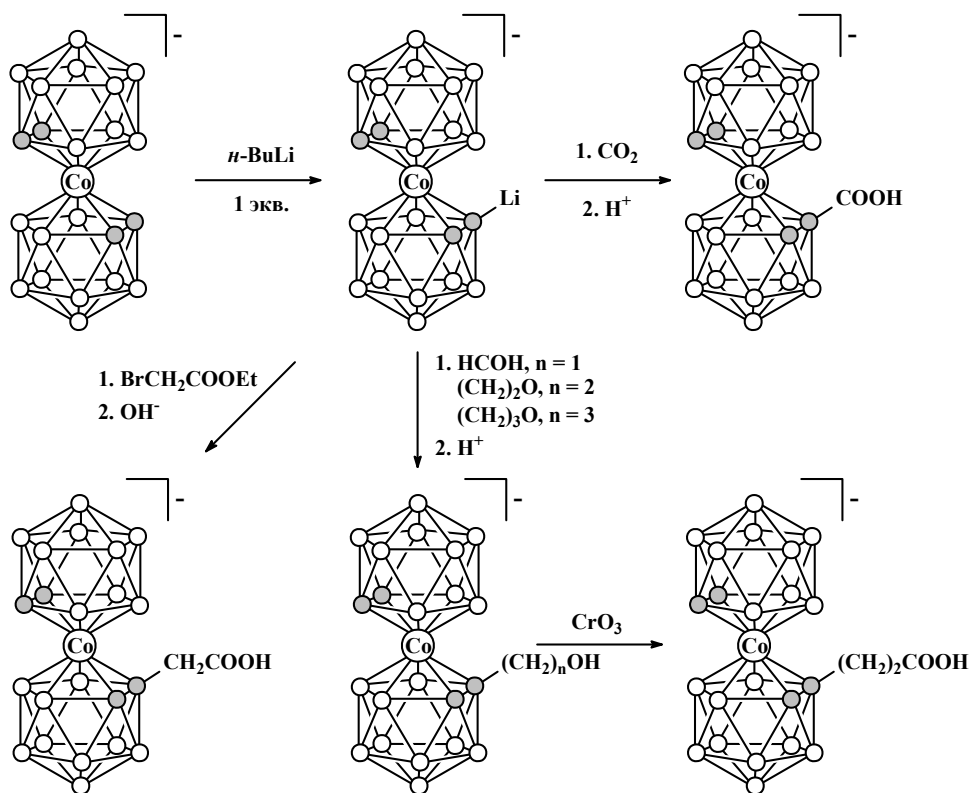


Схема 29

Гораздо лучше изучено электрофильное замещение при атомах бора в анионе $[3,3'\text{-Co}(1,2\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})_2]^-$ [117]. Местом электрофильной атаки является наиболее удаленный от атомов углерода атом бора пентагональной грани дикарболлидного лиганда (положение 8). Следует отметить, что в подавляющем большинстве случаев замещение происходит в обоих лигандах, приводя к 8,8'-дизамещенным производным, причем в некоторых случаях заместитель может играть роль мостика связующего два дикарболлидных лиганда. Примеры селективного электрофильного замещения только в одном из лигандов крайне редки и из них следует специально выделить иодирование. Реакция бис(дикарболлида) кобальта с 1 экв. I_2 в кипящем спиртовом растворе приводит к моноиодпроизводному $[8\text{-I-}3,3'\text{-Co}(1,2\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10})(1',2'\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})]^-$ [118], которое вступает в Pd-катализируемые реакции кросс-сочетания Кумады, Негиши или Хека с образованием алкил-, арил- и винил-производных [119-121] (Схема 30).

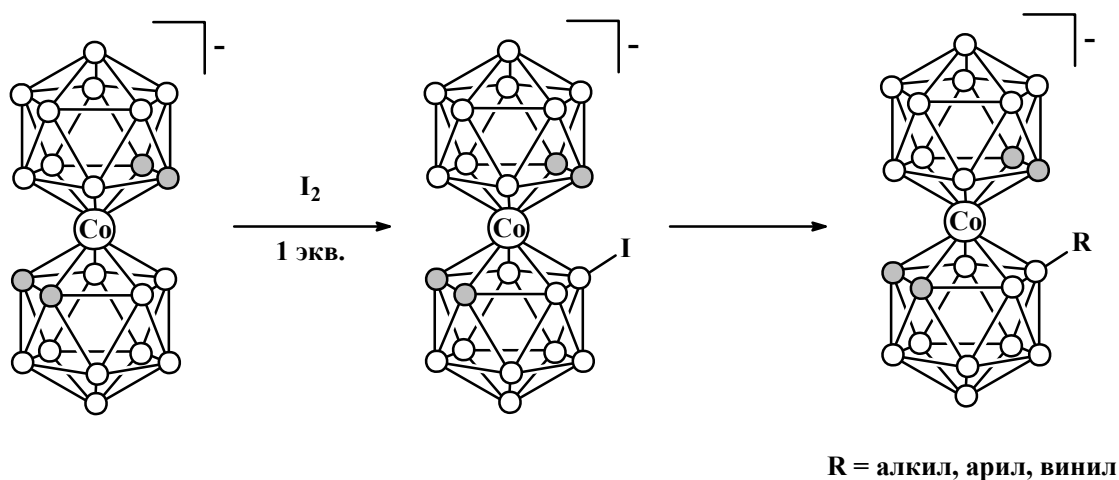


Схема 30

Еще одним примером получения монозамещенных производных бис(дикарболлид) кобальта является его реакция с нитрилами в присутствии *трет*-бутилбромида, приводящая к образованию нитрилиевых производных, которые могут быть затем легко гидролизованы до соответствующих амидов или до амина при обработке гидразином [122] (Схема 31).

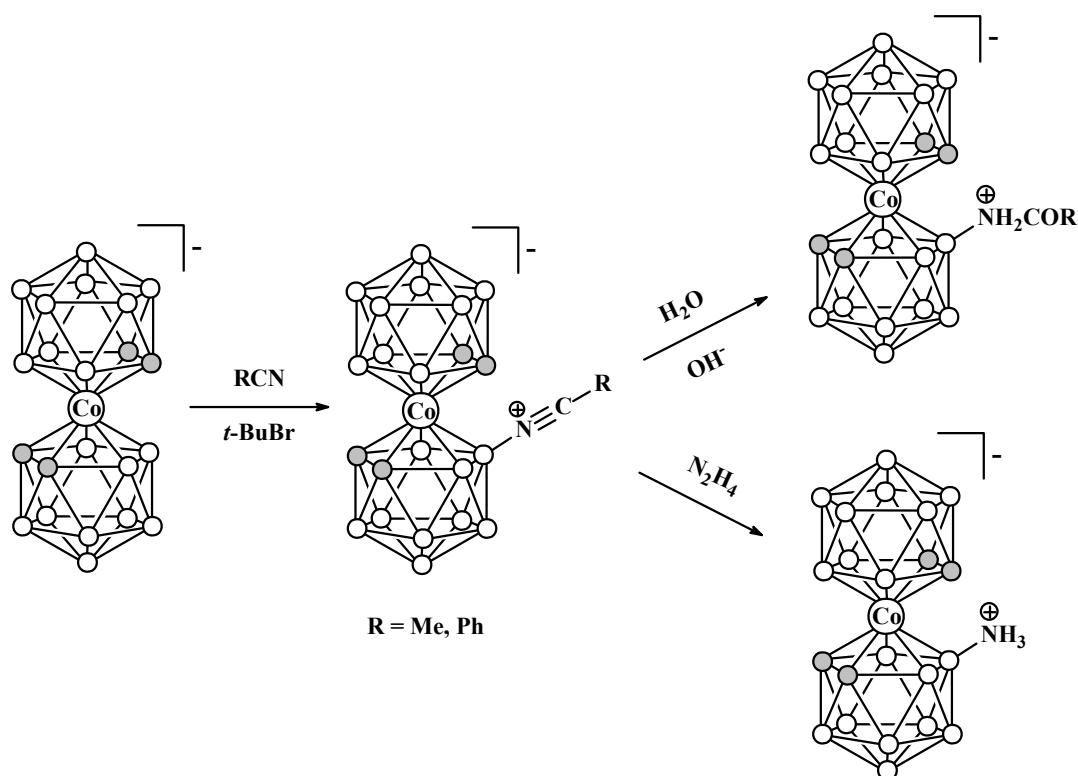


Схема 31

Данная реакция является нетипичной для органической химии и поэтому будет рассмотрена более подробно. Как упоминалось выше, полиэдрические гидриды бора представляют собой пример трехмерных ароматических систем и одним из основных механизмов замещения в этих системах является механизм ароматического замещения. Вместе с тем, гидридный характер атома водорода в полиэдрических гидридах бора позволяет реализацию иного сценария, при котором от квази-арениевого иона (интермедиата Уэланда), образующегося при атаке электрофильного агента E^+ , происходит не отрыв протона ($-H^+$), а одновременное отщепление как электрофильной частицы, так и гидридного атома водорода ($-EH$). При этом на атоме бора образуется электрофильный центр B^+ (квази-бориниевый катион), который затем атакуется нуклеофильной частицей. В качестве простейшей электрофильной частицы может выступать протон H^+ , при этом в ходе реакции наблюдается выделение водорода. Такой механизм носит название “электрофильно-индуцируемое нуклеофильное замещение” (EINS). В

некоторых случаях роль электрофильного агента может также выполнять кислота Льюиса (LA), выступающая в качестве абстрактора гидрид-иона с образованием квази-бориниевого катиона и LAH^- . В отсутствие сильных нуклеофилов в качестве частицы, атакующей электрофильный центр, может выступать молекула растворителя [117]. В данном случае роль кислоты Льюиса играет $t\text{-Bu}^+$ катион, а роль атакующей частицы – молекула нитрила (Схема 32).

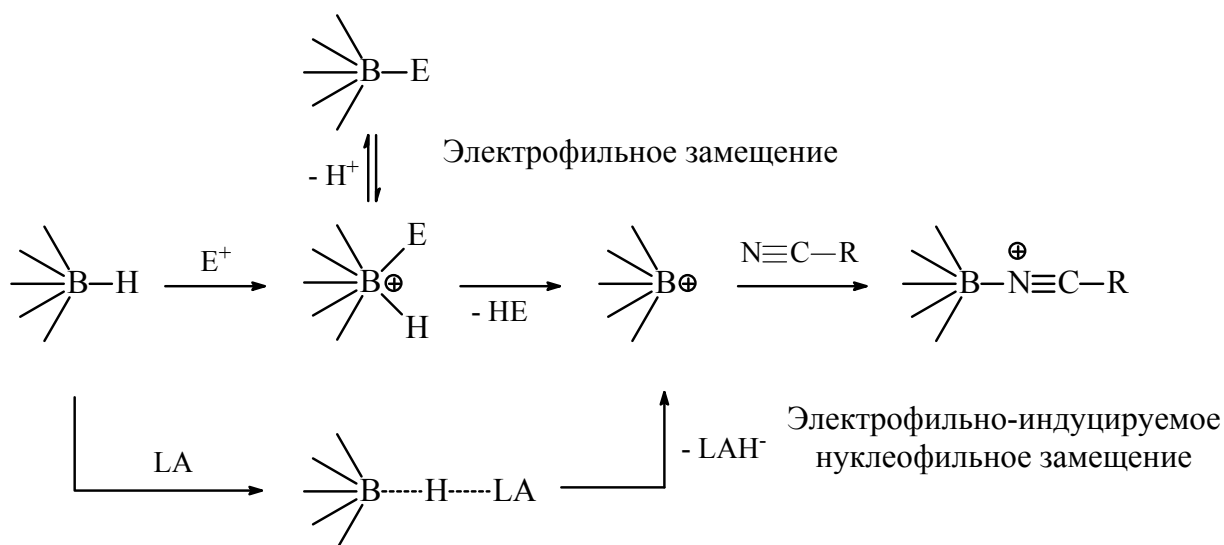


Схема 32

Использование электрофильно-индуцируемого нуклеофильного замещения для синтеза циклических оксониевых производных полиэдрических гидридов бора будет рассмотрено в Главе 4.

клозо-Декаборат-анион. Из неикосаэдрических гидридов бора наиболее изученным является *клозо*-декаборат анион $[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^{2-}$, структура которого представляет двушапочную квадратную антипризму. Такое строение обуславливает наличие в борном кластере двух различных типов атомов бора – находящихся в основаниях антипризмы (положения 2-9, координационное число 6) и занимающих шапочные положения (положения 1 и 10, координационное число 5), реакционная способность и, как следствие, способы функционализации

которых, как правило, кардинально различаются [123,124]. Исключение составляют реакции галогенирования, приводящие к образованию смесей 1- и 2-производных. Практически все реакции, протекающие по механизму электрофильно-индуцируемого нуклеофильного замещения, приводят к замещению по положению 2, поэтому способы функционализации *клозо*-декаборатного аниона по этому положению напоминают способы функционализации аниона $[B_{12}H_{12}]^{2-}$. Способы введения заместителя в положение 1 крайне ограничены и в настоящее время практически единственным используемым методом для функционализации по этому положению является реакция *клозо*-декаборатного аниона с солями арилдiazония с последующим восстановлением фенилазопроизводного до амина $[1-B_{10}H_9NH_3]^-$ [125] либо с отщеплением 1,3,5-трибромбензола с образованием diaзониевого производного $[1-B_{10}H_9N_2]^-$ [126], diaзогруппа в котором может быть замещена различными нуклеофилами [127] (Схема 33).

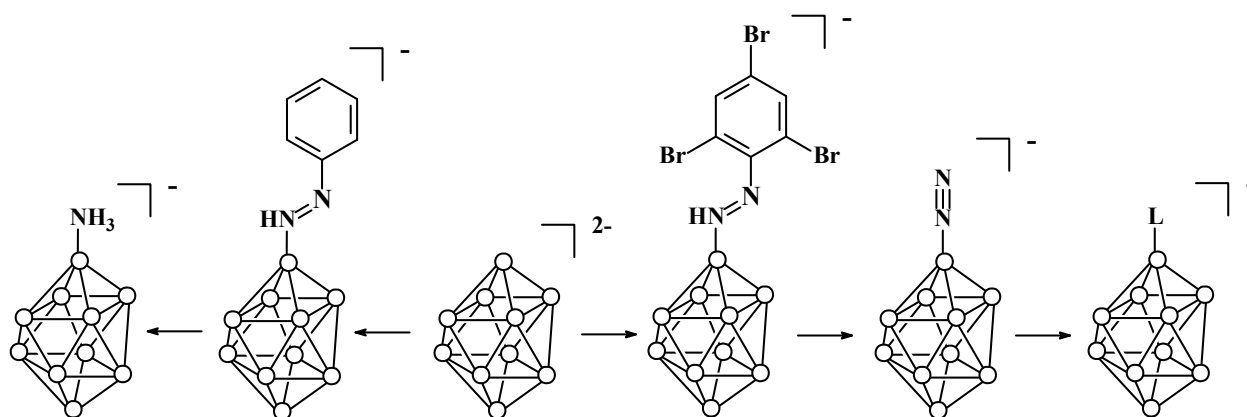


Схема 33

1-Карба-клозо-декаборат-анион. Еще одним неикосаэдрическим гидридом бора, химия которого получила значительное развитие в ходе последнего десятилетия, является 1-карба-клозо-декаборатный анион $[1-CB_9H_{10}]^-$ [128].

Основной прогресс в этом направлении связан с открытием удобного пути синтеза его C-производных взаимодействием декаборана(14) с альдегидами в щелочной среде с последующим окислительным закрытием карборанового остова и перегруппировкой в термодинамически устойчивый 1-изомер [129]. Этот подход был использован для получения ряда функциональных C-арилпроизводных [1-(4-XC₆H₄)-1-CB₉H₉]⁻ [130-133] (Схема 34).

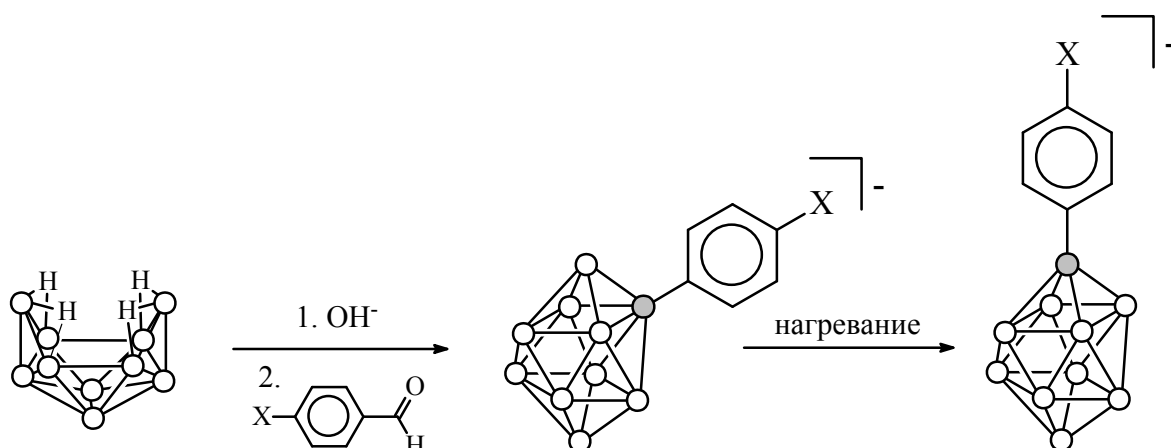


Схема 34

Таким образом, к настоящему времени разработано огромное число методов синтеза разнообразных производных полиэдрических гидридов бора. Вместе с тем, значительная их часть требует специфических навыков работы с гидридами бора, что часто препятствует их использованию химиками-синтетиками, не владеющими такими навыками. Поэтому целью данной работы была разработка новых удобных методов синтеза функциональных производных полиэдрических гидридов бора, которые могут быть использованы широким кругом исследователей.

Глава 2. Функционализация через атом азота (основания Шиффа и бензиламино производные).

В данной главе будут рассмотрены методы функционализации аминопроизводных *клозо*-додекаборатного и *клозо*-декаборатного анионов.

***клозо*-Додекаборат-анион.** Аминопроизводное *клозо*-додекаборат-аниона является одним из самых легкодоступных его производных и может быть получено с хорошим выходом (61-82 %) реакцией материнского аниона $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ с гидроксилламин-О-сульфоновой кислотой [134,135]. Сильный электронодонорный эффект и отрицательный заряд *клозо*-додекаборатного фрагмента приводят к стабилизации протонированной формы – внутримолекулярной аммониевой соли $[B_{12}H_{11}NH_3]^-$ (Схема 35).

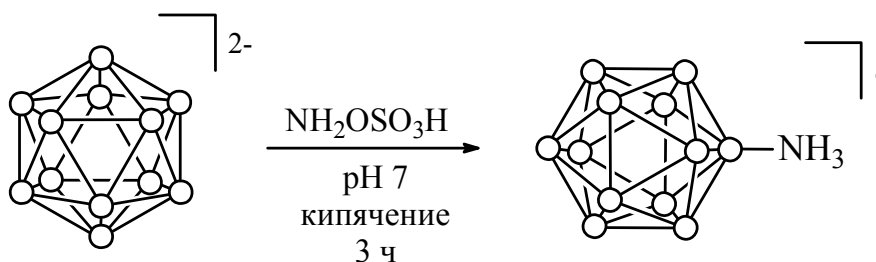


Схема 35

Как и в случае меркаптопроизводного *клозо*-додекаборатного аниона, реакции ацилирования аминопроизводного не нашли широкого применения для получения его функциональных производных и были использованы, главным образом, для получения борсодержащих порфиринов [97,98].

Взаимодействие аминопроизводного *клозо*-додекаборатного аниона с алкилгалогенидами в присутствии различных оснований (KOH, NaH), как правило, приводит к смеси алкиламинопроизводных с различной степенью замещения, причем максимальная степень замещения определяется стерическими свойствами заместителя [135-140] (Схема 36).

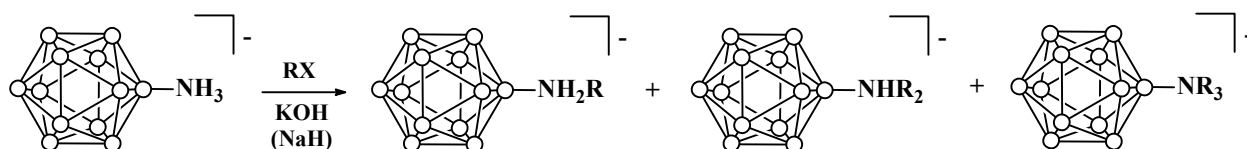
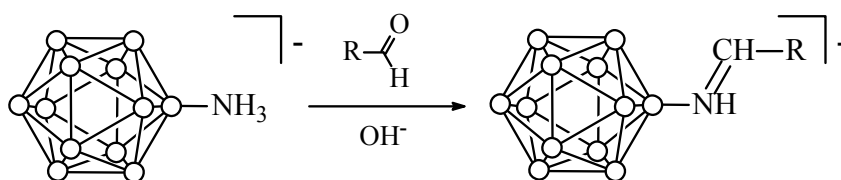


Схема 36

Селективный синтез монозамещенных аминопроизводных *клозо*-додекаборатного аниона $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{NH}_2\text{R}]^-$ возможен только в случае стерически затрудненных заместителей, таких как 1,1-диметилпроп-2-инильная группа [139] или трис(диоксиматный) клатрохелат железа [141].

Таким образом, принимая во внимание легкую доступность аминопроизводного *клозо*-додекаборатного аниона и отсутствие удобных путей его дальнейшей функционализации, актуальной задачей является разработка метода синтеза монозамещенных аминопроизводных аниона $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$. Для решения этой задачи нами была использована реакция $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{NH}_3]^-$ с альдегидами с последующим восстановлением образующихся оснований Шиффа $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{NH}=\text{CHR}]^-$ до соответствующих моноалкиламинопроизводных *клозо*-додекаборатного аниона $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{NH}_2\text{CH}_2\text{R}]^-$.

Реакцию $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{NH}_3]$ с альдегидами $\text{HC}(\text{O})\text{R}$ ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$, 4- $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$, 4- $\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}$, 4- $\text{C}_6\text{H}_4\text{CN}$, 4- $\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$, 4- $\text{C}_6\text{H}_4\text{SCH}_3$, 4- $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2$, 4- $\text{C}_6\text{H}_4\text{NHCOCH}_3$, 2- $\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$, 3,4- $\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_2\text{CH}_2$, 1- C_{10}H_7 , 2- C_{10}H_7 , $\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$, $\text{CH}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5$) проводили в метаноле в присутствии каталитических количеств гидроксида натрия. Присутствие основания необходимо для депротонирования аммониевого атома азота. После добавления раствора гидроксида натрия к метанольному раствору $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{NH}_3]^-$ и альдегида цвет раствора становился желтым, а после перемешивания в течение 20-120 минут при комнатной температуре происходило выпадение желтого осадка соответствующего основания Шиффа $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{NH}=\text{CHR}]$ [142] (Схема 36).



R = C₆H₅ (1), C₆H₄-2-OMe (2),
 C₆H₄-4-OMe (3), C₆H₄-4-SMe (4),
 C₆H₄-4-NMe₂ (5), C₆H₄-4-NHCOAc (6),
 C₆H₄-4-CN (7), C₆H₄-4-Br (8),
 C₆H₄-4-Cl (9), C₆H₃-3,4-OCH₂O (10),
 1-C₁₀H₇ (11), 2-C₁₀H₇ (12),
 CH=CH-Me (13), CH=CH-Ph (14)

Схема 36

Спектры ЯМР ¹H оснований Шиффа в диметилсульфоксиде-*d*₆ содержат сигналы *N-H* протонов имино группы в области 10.7-12.6 м.д. и *C-H* водородов имино группы при 8.0-9.5 м.д. Эти сигналы обычно проявляются в виде дублетов (*J* ~ 19 Гц), что характерно для *транс*-конфигурации относительно двойной связи. Сигнал протонированного иминного *N-H* атома водорода быстро исчезает после добавления D₂O (при этом дублет иминного *C-H* атома водорода превращается в синглет), а его положение зависит от растворителя (для (Bu₄N)[B₁₂H₁₁NH=CHC₆H₄-4-NMe₂] сигнал *N-H* протона проявляется при 10.78 и 8.60 м.д. в DMSO-*d*₆ и CDCl₃, соответственно). Спектры ЯМР ¹³C содержат сигнал иминного атома углерода в области 164-170 м.д. ИК спектры оснований Шиффа содержат интенсивную полосу валентных колебаний C=N при 1630-1650 см⁻¹ и полосы валентных колебаний N-H протонов в области 3240-3340 см⁻¹. *N-H* протоны обычно проявляются в виде двух узких полос (приблизительно при 3250 и 3280 см⁻¹), но иногда в виде одной узкой полосы ((Bu₄N)[B₁₂H₁₁NH=CHC₆H₄-2-OMe]), или в виде трех слабых полос ((Bu₄N)[B₁₂H₁₁NH=CHC₆H₄-4-OMe] и (Bu₄N)[B₁₂H₁₁NH=CHC₆H₄-4-SMe]). Последнее может быть связано с наличием внутри- и межмолекулярных водородных связей, соответственно, между иминным протоном и электроотрицательным атомом (кислород, сера) заместителя на

ароматическом кольце. Образование внутримолекулярной водородной связи в $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{NH}=\text{CHC}_6\text{H}_4\text{-2-OMe}]$ подтверждено методом рентгеноструктурного анализа.

Соединения с электроакцепторными заместителями в ароматическом кольце (-Cl, -Br, -CN) неустойчивы в растворе ДМСО и претерпевают медленное разложение до аминопроизводного *клозо*-додекаборатного аниона и соответствующих альдегидов.

Строение $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{NH}=\text{CHC}_6\text{H}_4\text{-4-NMe}_2]\times\text{CHCl}_3$ и $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{NH}=\text{CHC}_6\text{H}_4\text{-2-OMe}]$ было определено методом рентгеноструктурного анализа. Оба аниона имеют *транс*-конфигурацию (Рис. 2 и 3). Длины связей B-N равны 1.525(4) и 1.517(7) Å для $(\text{Bu}_4\text{N})[\mathbf{2}]$ и $(\text{Bu}_4\text{N})[\mathbf{5}]$, соответственно, что несколько меньше, чем в аммониевом и алкиламмониевых производных *клозо*-додекаборатного аниона ($\text{Cs}[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{NH}_3]\times 2\text{MeOH}$ 1.535(11) Å [143], $(\text{PPN})[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{NH}_2(i\text{-Pr})]$ 1.578(2) Å [136], $(\text{PPN})[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{NHBz}_2]$ 1.585(5) Å [136], $(\text{PPN})[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{NH}(i\text{-Pr})_2]$ 1.600(3) Å [136], $\text{K}[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{NEt}_3]$ 1.64(1) Å [144], $(\text{Me}_4\text{N})[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{NEt}_3]$ 1.632(11) Å [145], $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{NEt}_3]$ 1.637(6) Å [136], $[(\text{PPh}_3)_2\text{ClRuB}_{12}\text{H}_{11}\text{NEt}_3]$ 1.631(15) Å [146], $(\text{Me}_4\text{N})[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{N}(\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH})_3]\times\text{MeCN}$ 1.6275(18) [139]), а также в *N*-пиридиниевом производном $(\text{Ph}_4\text{As})[(2,2'\text{-Bipy})\text{-B}_{12}\text{H}_{11}]\times\text{MeCN}$ (1.562(11) Å [147]) и того же порядка, что и в производном $(\text{Ph}_4\text{As})[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{NH-4-C}_5\text{H}_4\text{N}]\times 2\text{MeCN}$ (1.513(12) Å [148]). Расстояния азот-углерод в анионах **2** и **5** составляют 1.274(3) и 1.274(6) Å, соответственно, что типично для двойных связей N=C [149].

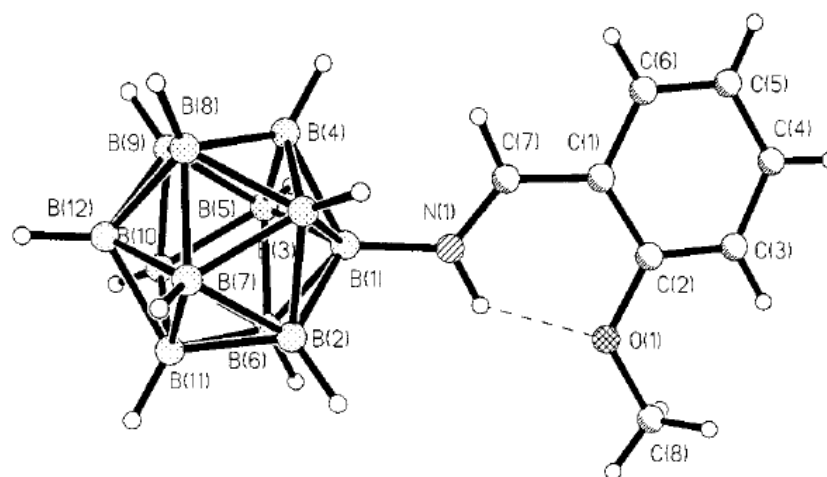


Рис. 2. Кристаллическая структура аниона $[B_{12}H_{11}NH=CHC_6H_4-2-OMe]^-$ (**2**).

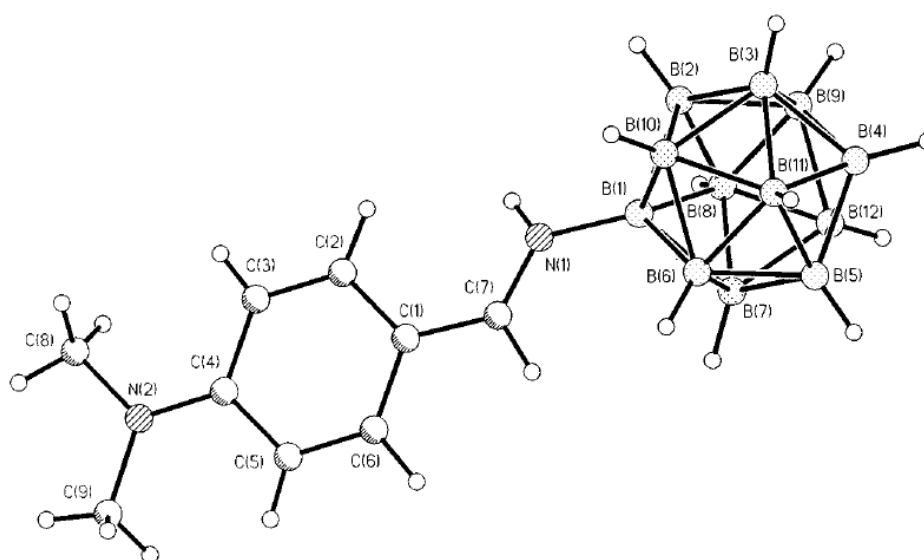
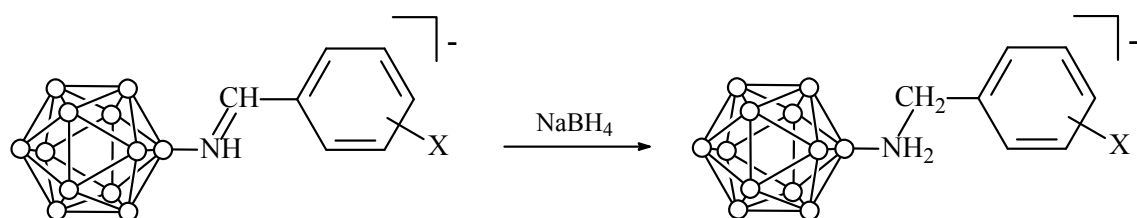


Рисунок 3. Кристаллическая структура аниона $[B_{12}H_{11}NH=CHC_6H_4-4-NMe_2]^-$ (**5**).

Восстановление оснований Шиффа $[B_{12}H_{11}NH=CHAr]^-$ ($Ar = 2-C_6H_4OCH_3$ (**2**), $4-C_6H_4NHCOCH_3$ (**6**), $4-C_6H_4CN$ (**7**), $3,4-C_6H_3O_2CH_2$ (**10**)) приводит к соответствующим бензиламинам $[B_{12}H_{11}NH_2CH_2Ar]^-$. Суспензию основания Шиффа в растворе 3 экв. $NaBH_4$ в водном изопропаноле (1:3) перемешивали при комнатной температуре в течение 4-6 часов до пока окраска осадка не становилась белой [142,150] (Схема 37).



X = H (**15**), 2-OMe (**16**), 4-NHCOAc (**17**),
4-CN (**18**), 3,4-OCH₂O (**19**)

Схема 37

Для получения бензиламинопроизводных с функциональными группами, которые могут быть использованы для связывания с биологически активными молекулами, были использованы различные реакции трансформации функциональных групп. Так, щелочной гидролиз ацетамида **17** и нитрила **18** приводит к амину $[B_{12}H_{11}NH_2CH_2C_6H_4-4-NH_2]^-$ (**20**) и кислоте $[B_{12}H_{11}NH_2CH_2C_6H_4-4-COOH]^-$ (**21**), соответственно. Реакция амина **20** с тиофосгеном в хлористом метиле приводит к образованию соответствующего изотиоцианата $[B_{12}H_{11}NH_2CH_2C_6H_4-4-NCS]^-$ (**22**) [149,151] (Схема 38).

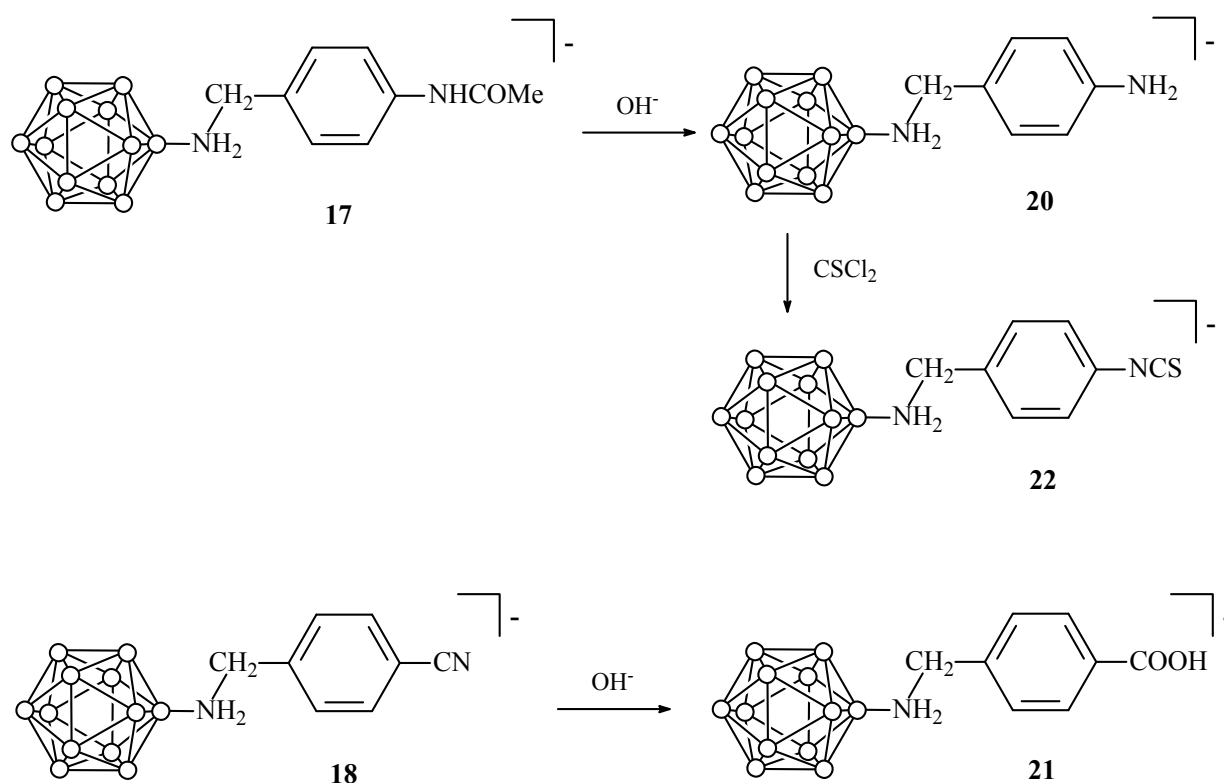


Схема 38

Изотиоцианатное производное $\text{Na}[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{NH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-4-NCS}]$ ($\text{Na}[\mathbf{22}]$, DABI) было предложено в качестве носителя радиогалогенной метки для получения меченных моноклональных антител для радионуклидной диагностики и терапии. Сначала $\text{Na}[\mathbf{22}]$ метили радиоактивными изотопами ^{76}Br (для ПЭТ диагностики) или ^{125}I (для терапии) в присутствии хлорамина Т, а затем конъюгировали с рекомбинантным гуманизированным антителом Трастузумаб анти-HER2/neu [151,152] (Схема 39). Показано, что радиоактивная метка устойчива *in vitro* при физиологических условиях. Меченные DABI антитела сохраняют большую иммунореактивность по сравнению с антителами, меченными непосредственно в присутствии хлорамина Т или с использованием в качестве носителя радиоактивной метки 4-иодбензойной кислоты [153]. Эксперименты *in vivo* на мышах с имплантированной плоскоклеточной карциномой головы и шеи (head and neck squamous cell carcinoma) продемонстрировали высокую транспортную эффективность ^{125}I -DABI-меченных химерных моноклональных антител cMabU36 в сочетании с лучшим удержанием радиоактивной метки в опухоли по сравнению с антителами, меченными 4-иодбензойной кислотой [154].

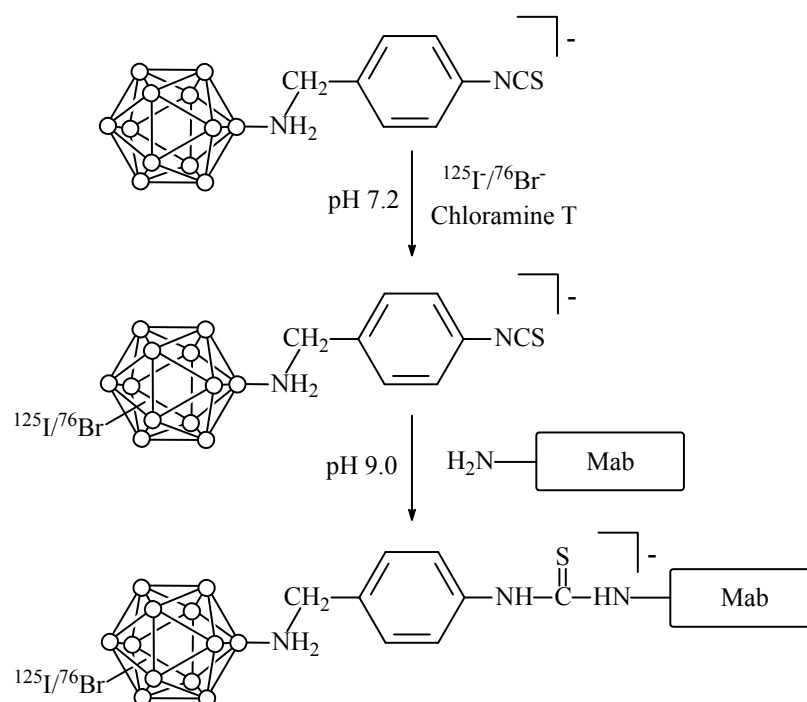


Схема 39

Помимо синтеза замещенных бензиламинопроизводных, основания Шиффа на основе *клозо*-додекаборатного аниона были использованы для получения ряда π-конъюгированных систем, представляющих интерес для создания материалов с нелинейными оптическими свойствами [155-157] (Схема 40).

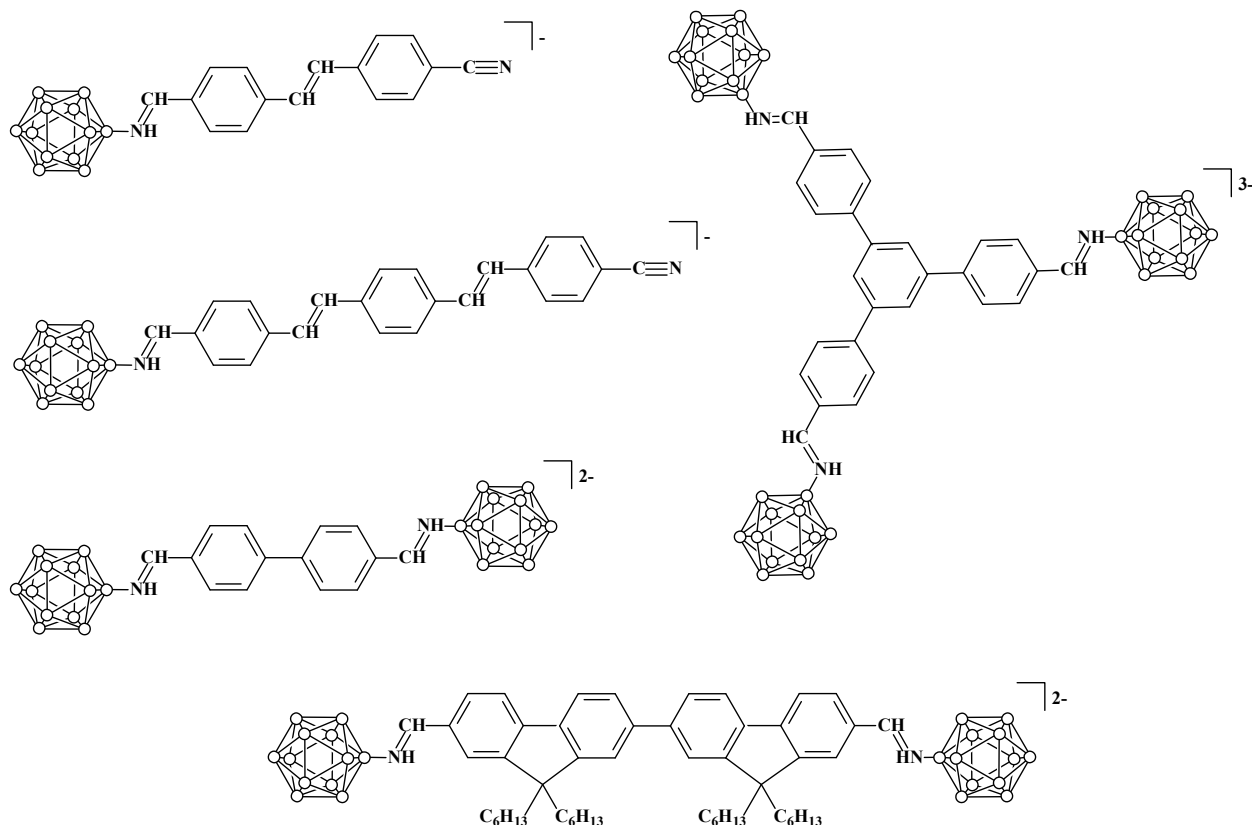


Схема 40

клозо-Декаборат-анион. Аналогичный подход был использован для синтеза оснований Шиффа и бензиламинопроизводных *клозо*-декаборатного аниона. Как выше упоминалось (см. Главу 1), строение аниона $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ обуславливает возможность существования двух изомерных аминопроизводных с заместителем в аксиальном $[1-B_{10}H_9NH_3]^-$ и экваториальном $[2-B_{10}H_9NH_3]^-$ положениях. Аксиальный изомер $[1-B_{10}H_9NH_3]^-$ получали реакцией *клозо*-декаборатного аниона с тетрафторборатом фенилдиазония с последующим восстановлением образующегося фенилазо-производного $[1-B_{10}H_9NH=NPh]^-$ дитионитом натрия [125] (Схема 41).

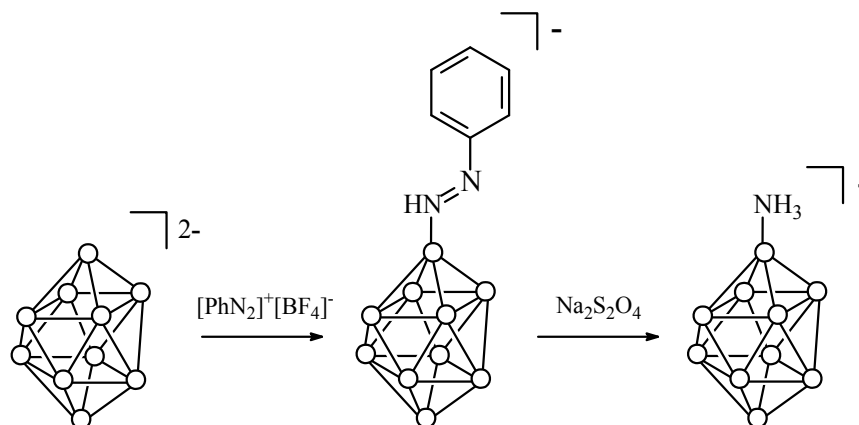


Схема 41

Экваториальный изомер $[2-B_{10}H_9NH_3]^-$, подобно аминопроизводному *клозо*-додекаборатного аниона, может быть получен реакцией материнского аниона $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ с гидроксилламин-*О*-сульфоновой кислотой [134]. Однако, большая реакционная способность *клозо*-декаборатного аниона приводит к преимущественному образованию дизамещенных производных, в то время как выход целевого продукта не превышает 38 %. Поэтому актуальной задачей являлась разработка эффективного метода синтеза 2-амино-производного *клозо*-декаборатного аниона. Для его получения нами был предложен метод, основанный на кислотно-катализируемой реакции материнского аниона $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ с ацетонитрилом с последующим гидролизом образующегося нитрильного производного $[2-B_{10}H_9N\equiv CCH_3]^-$ до амида $[2-B_{10}H_9NH_2COCH_3]^-$ и, затем, до амина $[2-B_{10}H_9NH_3]^-$ [158] (Схема 42).

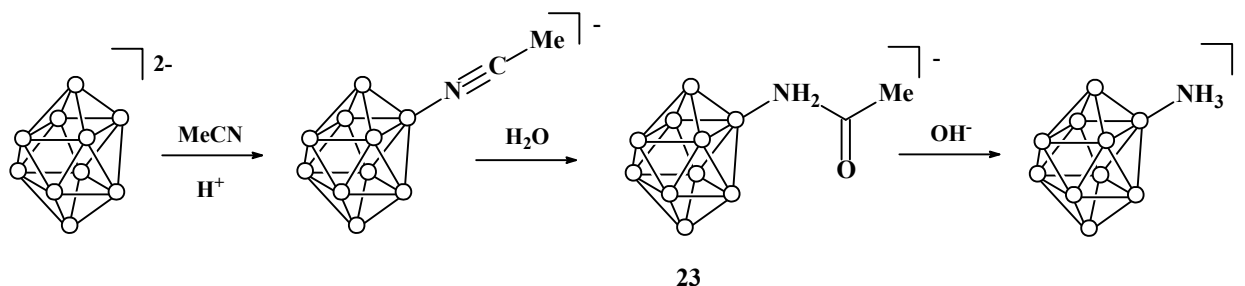


Схема 42

Как известно, образование протонированных нитрилиевых катионов $[R-C\equiv N^+-H]$ является ключевой стадией кислотного гидролиза нитрилов [159]. Протонирование атома азота приводит к увеличению электрофильности нитрильного атома углерода, что делает его более подверженным нуклеофильной атаке. Процесс протонирования обратим, и образование нитрилиевого катиона требует присутствия избытка сильной кислоты. Увеличение электрофильности нитрильного атома углерода также может быть достигнуто координацией нитрила атомом переходного металла $[R-C\equiv N^+-ML]$, что обеспечивает гораздо более мягкие условия гидролиза [160,161]. К аналогичному результату приводит замещение атома водорода в полиэдрических гидридах бора молекулой нитрила с образованием нитрилиевого производного $[R-C\equiv N^+-B]$.

Синтез нитрилиевого производного *клозо*-декаборатного аниона $[2-B_{10}H_9N\equiv CCH_3]^-$ взаимодействием $(Et_3NH)_2[B_{10}H_{10}]$ с ацетонитрилом в присутствии трифторуксусной кислоты был описан ранее [162]. Как и в случае бис(дикарболлид) кобальта, реакция протекает по механизму электрофильно-катализируемого нуклеофильного замещения с протоном в роли атакующей электрофильной частицы. Спектр ЯМР 1H $(Et_3NH)[2-B_{10}H_9N\equiv CCH_3]$ содержит синглет метильной группы при 2.68 м.д., а спектр ЯМР ^{13}C – сигналы метильной группы при 3.2 м.д. и нитрилиевого углерода при 115.4 м.д., что хорошо согласуется со спектральными данными нитрилиевых гексахлорантимонатов [163] и трифлатов [164]. ИК спектр $(Et_3NH)[2-B_{10}H_9N\equiv CCH_3]$ содержит полосы валентных колебаний $\nu(B-H)$ при 2537, 2505 и 2471 cm^{-1} и полосу валентных колебаний нитрилиевой группы $\nu(C\equiv N)$ при 2348 cm^{-1} (2367 cm^{-1} для $Me-C\equiv N-B(C_6F_5)_3$ [165], 2330-2400 cm^{-1} для $[R-C\equiv N^+-R']X$ [163,164]).

Как и ожидалось, $(Et_3NH)[2-B_{10}H_9N\equiv CCH_3]$ подвергается гидролизу в водном растворе в отсутствие катализатора даже при комнатной температуре. Гидролиз

протекает количественно в течение 6 часов, приводя к соответствующему амиду $[2-B_{10}H_9NH_2COCH_3]^-$. Согласно данным ЯМР, в растворе ($DMCO-d_6$) существует равновесие между *N*-протонированной $[2-B_{10}H_9NH_2COCH_3]^-$ (1H : 8.82 (2H, с, NH_2COCH_3) и 2.06 (3H, с, NH_2COCH_3) м.д.; ^{11}B : 1.9 (1В, д, $J = 148$ Гц), -6.3 (1В, д, $J = 140$ Гц), -17.4 (1В, с), -25.6 и -28.9 м.д.) и *O*-протонированной $[2-B_{10}H_9NH=C(OH)CH_3]^-$ (1H : 9.62 (1H, с, $NH=C(OH)CH_3$), 7.98 (1H, с, $NH=C(OH)CH_3$) и 2.15 (3H, с, $NH=C(OH)CH_3$) м.д.; ^{11}B : -0.5 (1В, д, $J = 147$ Гц), -3.5 (1В, д, $J = 140$ Гц), -14.8 (1В, с), -25.6 и -28.9 м.д.) таутомерными формами. Соотношение *N*-протонированной и *O*-протонированной форм при комнатной температуре составляет 1.3 : 1 (ЯМР 1H) (Схема 43).

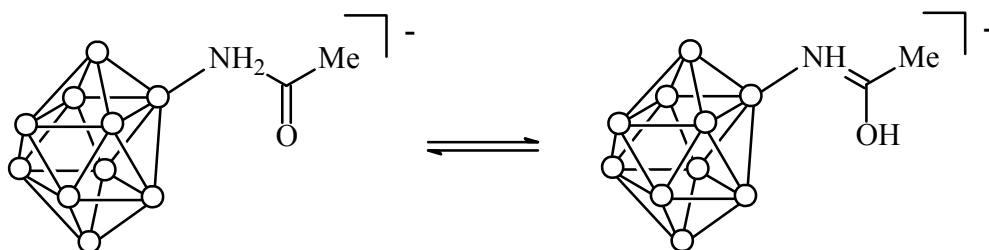


Схема 43

Кристаллическая молекулярная структура $(Bu_4N)[2-B_{10}H_9NH_2COCH_3]$ (Bu_4N)[23] была определена методом рентгеноструктурного анализа (Рис. 4). Установлено, что в кристалле ацетамидное производное находится в *O*-протонированной форме. Как и в аналогичных производных клозо-декаборатного аниона $[2-B_{10}H_9NH=C(OH)CH=CH_2]^-$ и $[2-B_{10}H_9NH=C(OH)C_6H_5]^-$, заместитель имеет *Z*-конфигурацию, в которой *NH* протон и *OH* группа занимают *транс*-положение относительно двойной связи. Длина связи B-N составляет 1.520 Å и сравнима с длинами связей B-N в $(Et_4N)[2-B_{10}H_9NH=C(OH)CH=CH_2]$ (1.523 Å [166]) и $(Ph_4P)[2-B_{10}H_9NH=C(OH)C_6H_5]$ (1.547 Å [167]). Расстояние азот-углерод (1.303 Å) типично для соединений с двойной связью C=N [149], и сравнимо с аналогичными расстояниями в $(Et_4N)[2-B_{10}H_9NH=C(OH)CH=CH_2]$ (1.289 Å [166]) и $(Ph_4P)[2-B_{10}H_9NH=C(OH)C_6H_5]$ (1.305 Å [167]). Длина связи C-O (1.343 Å) типична для

соединений енольного типа [149] и сравнима с длинами соответствующих связей в $(Et_4N)[2-B_{10}H_9NH=C(OH)CH=CH_2]$ (1.304 Å [166]) и $(Ph_4P)[2-B_{10}H_9NH=C(OH)C_6H_5]$ (1.325 Å [167]).

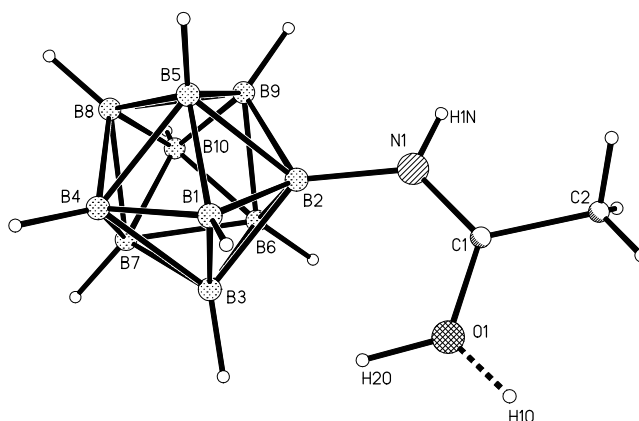


Рис. 4. Кристаллическая структура аниона $[2-B_{10}H_9NH=C(OH)Me]^-$ (**23**).

Позже было показано, что нитрильное производное $[2-B_{10}H_9N\equiv CCH_3]^-$ способно также вступать в реакции нуклеофильного присоединения с участием других нуклеофилов, таких как спирты [168], амины [169,170], илиды азометинов [171], а также в реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения с нитронами [172] и азид-ионом [173].

Щелочной гидролиз амида **23** приводит к 2-аминопроизводному *клозо*-декаборатного аниона $[2-B_{10}H_9NH_3]^-$ с общим выходом 85 % [158].

Ввиду меньшей доступности аминопроизводных *клозо*-декаборатного аниона реакции их дальнейшей модификации изучены недостаточно. Так, в литературе описаны только один пример ацилирования [174] и несколько примеров алкилирования 2-аминопроизводного *клозо*-декаборатного аниона $[2-B_{10}H_9NH_3]^-$, которые, как и в случае алкилирования $[B_{12}H_{11}NH_3]^-$, приводят к смесям алкиламинопроизводных с различной степенью замещения [134,140,174]. Поэтому для получения моноалкиламинопроизводных аниона $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ был использован

тот же подход, что и для синтеза моноалкил-аминопроизводных *клозо*-додекаборатного аниона.

Реакцию $(\text{Bu}_4\text{N})[1\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{NH}_3]^-$ с альдегидами HC(O)R ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$, 2- $\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$, 4- $\text{C}_6\text{H}_4\text{NHCOCH}_3$) проводили в метаноле в присутствии каталитических количеств гидроксида натрия. После добавления раствора гидроксида натрия к метанольному раствору $[1\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{NH}_3]^-$ и альдегида цвет раствора становился желтым, а после перемешивания в течение 20-120 минут при комнатной температуре происходило выпадение желтого осадка соответствующего основания Шиффа $(\text{Bu}_4\text{N})[1\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{NH=CHR}]$ [175] (Схема 44). Получение основания Шиффа $[1\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{NH=CHPh}]^-$ при взаимодействии натриевой соли 1-аминопроизводного с бензальдегидом было описано ранее [176].

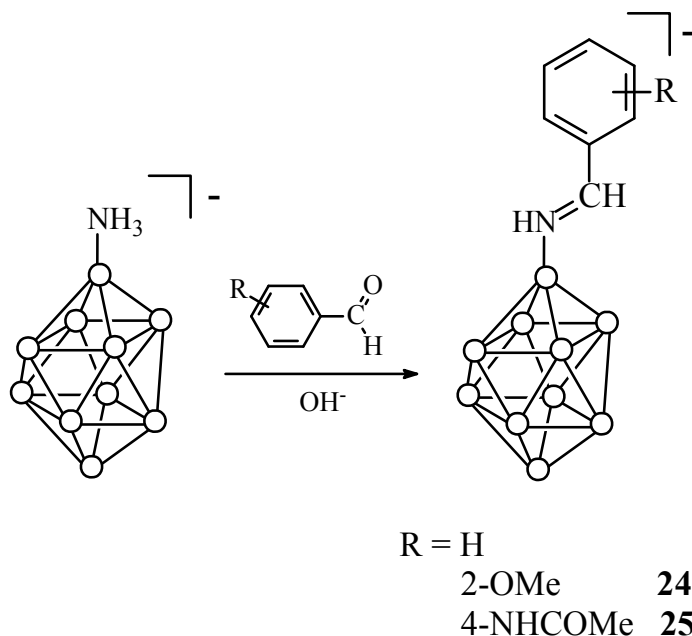


Схема 44

Спектры ЯМР ^1H ($\text{DMSO-}d_6$) оснований Шиффа содержат сигналы протонов иминогруппы в области 12.9-13.9 м.д. (N-H) и 9.0-9.5 м.д. (C-H), которые проявляются в виде дублетов с константой спин-спинового взаимодействия $J = 16\text{-}19$ Гц, что соответствует *транс*-положению заместителей относительно двойной связи имина. При добавлении D_2O сигнал протонированного иминного N-H атома

кислорода быстро исчезает (дублет иминного C-H атома водорода трансформируется в синглет). В спектрах ЯМР ^{13}C наблюдается сигнал иминного атома углерода в области 163-169 м.д. ИК спектры оснований Шиффа содержат интенсивную полосу валентных колебаний C=N при 1630-1640 cm^{-1} и полосы валентных колебаний N-H в области 3240-3340 cm^{-1} [175].

Восстановление оснований Шиффа проводили взаимодействием тетрабутиламмониевых солей $[1\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{NH}=\text{CHAr}]^-$ с борогидридом натрия в водном метаноле. Суспензию основания Шиффа в растворе 3 экв. NaBH_4 в водном метаноле (4:1) перемешивали при комнатной температуре в течение 30-60 мин до полного обесцвечивания реакционной смеси [175] (Схема 45). Бензиламинопроизводное $[1\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{NH}_2\text{CH}_2\text{Ph}]^-$ было получено ранее реакцией диазониевого производного $[1\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{N}_2]^+$ с бензиламином при 120-130 °C [127].

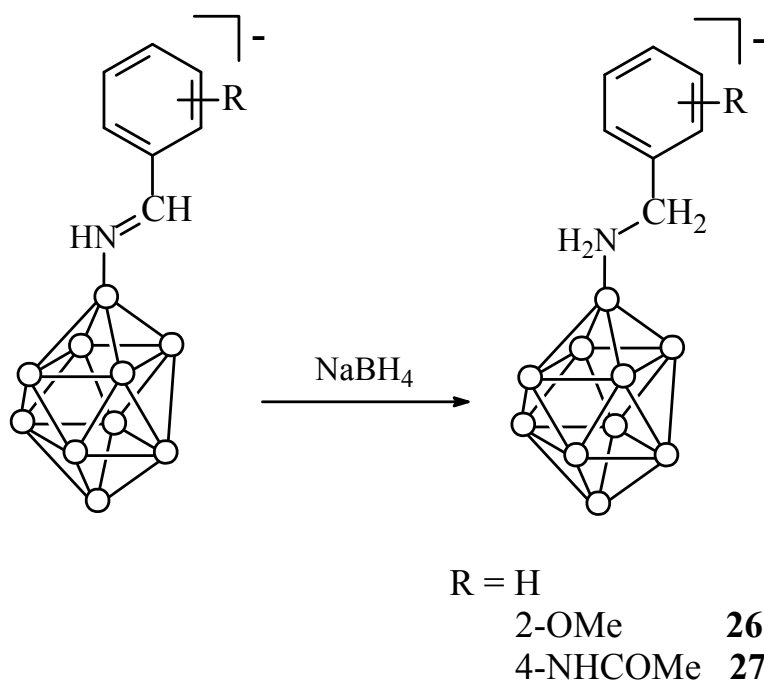


Схема 45

В спектрах ЯМР ^1H ($\text{DMSO-}d_6$) продуктов реакции исчезают сигналы азометиновой группы $-\text{NH}=\text{CH}-$ и появляются сигналы, отвечающие бензильной и аминогруппам при 4.3-4.5 м.д. и 7.8-8.0 м.д., соответственно. В спектрах ЯМР ^{13}C исчезает сигнал иминного и появляется сигнал бензильного атома углерода при

54-55 м.д. В ИК спектрах бензиламинопроизводных исчезает полоса поглощения, отвечающая валентным колебаниям двойной связи C=N [175].

Экваториально-замещенные основания Шиффа получали аналогично способу описанному выше. Реакцию $(\text{Bu}_4\text{N})[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{NH}_3]$ с альдегидами HC(O)R ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$, $2\text{-C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$, $4\text{-C}_6\text{H}_4\text{NHCOCH}_3$) проводили в метаноле в присутствии каталитических количеств гидроксида натрия. После добавления раствора гидроксида натрия к метанольному раствору $[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{NH}_3]^-$ и альдегида цвет раствора становился желтым, а после перемешивания в течение 1-8 часов при комнатной температуре происходило выпадение желтого осадка соответствующего основания Шиффа $(\text{Bu}_4\text{N})[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{NH=CHR}]$ [177] (Схема 46).

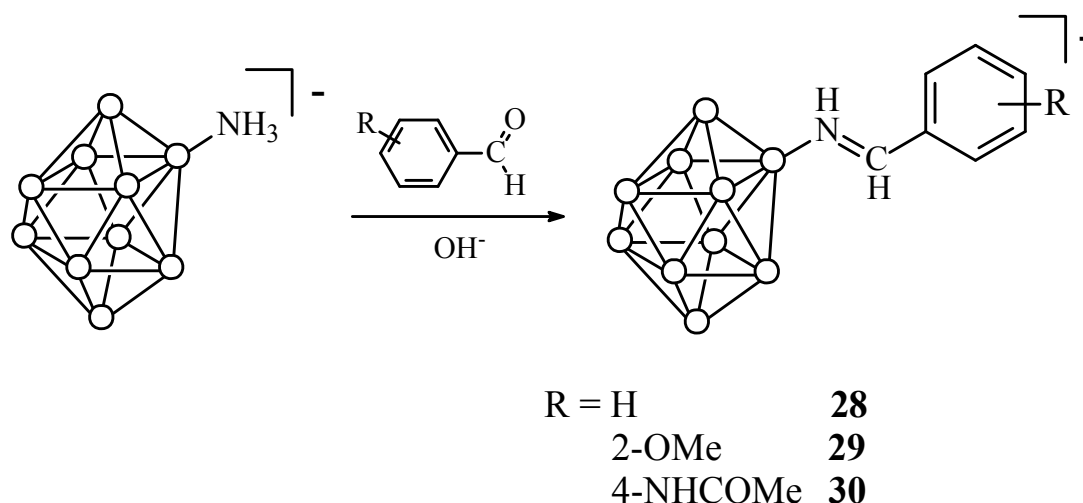


Схема 46

По сравнению со спектрами ЯМР ^1H ($\text{DMSO-}d_6$) аксиально-замещенных оснований Шиффа сигналы протонов иминогруппы в экваториально-замещенных производных претерпевают значительное смещение в сильное поле до 11.5-12.1 м.д. (N-H) и 8.0-8.4 м.д. (C-H), что может свидетельствовать о большем электронодонорном эффекте 2-декаборатной группы по сравнению с 1-декаборатной.

Восстановление оснований Шиффа $(\text{Bu}_4\text{N})[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{NH}=\text{CHAr}]$ 3 экв. NaBH_4 в водном метаноле (4:1). при комнатной температуре в течение 30 мин привело к полному обесцвечиванию реакционной смеси с образованием соответствующих бензиламино-производных $(\text{Bu}_4\text{N})[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{NH}_2\text{CH}_2\text{Ar}]$ [158] (Схема 47).

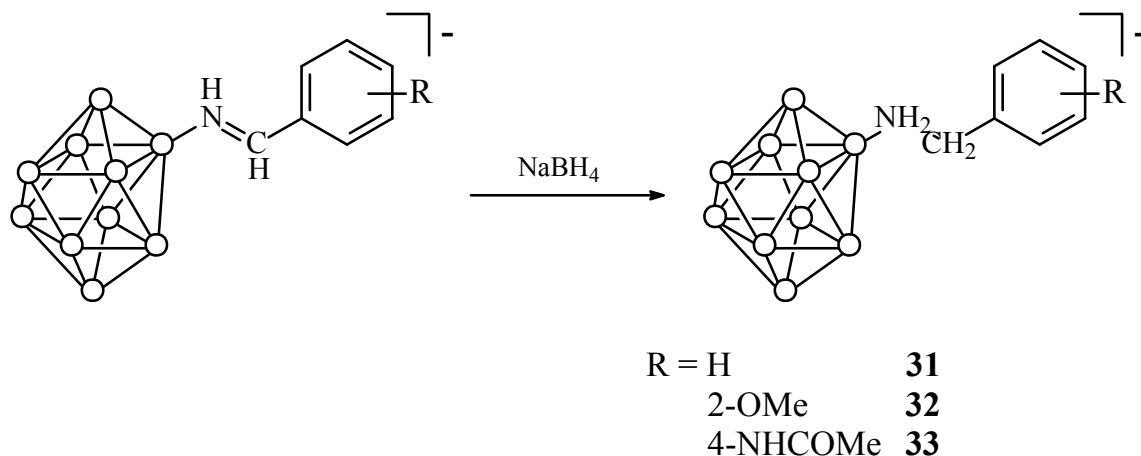


Схема 47

Как и в случае соответствующих оснований Шиффа, в спектрах ЯМР ^1H ($\text{DMSO}-d_6$) экваториально-замещенных бензиламинопроизводных оснований сигналы протонов бензильной и аминогрупп претерпевают значительное смещение в сильное поле по сравнению с аксиально-замещенными производными до 3.5-3.6 и 5.9-6.2 м.д., соответственно, что также согласуется с большим электронодонорным эффектом 2-декаборанильной группы.

Глава 3. Функционализация через атом кислорода (алкоксипроизводные).

В данной главе будут рассмотрены методы функционализации гидроксипроизводных *клозо*-додекаборатного и *клозо*-декаборатного анионов.

клозо-Додекаборат-анион. В литературе описан ряд способов получения гидроксипроизводного *клозо*-додекаборатного аниона $[B_{12}H_{11}OH]^{2-}$ взаимодействием материнского аниона с различными кислородсодержащими соединениями в кислой среде [82,83]. Однако, в качестве препаративных методов синтеза в настоящее время могут рассматриваться только три из них. Эти методы включают реакцию $Cs_2[B_{12}H_{12}]$ с концентрированной серной кислотой при 90 °C [176], взаимодействие $(Bu_4N)_2[B_{12}H_{12}]$ с уксусной кислотой при 100 °C с последующим щелочным гидролизом образующегося ацетоксипроизводного [178], а также реакцию $(Et_3NH)_2[B_{12}H_{12}]$ с гидрохлоридом *N*-метилпирролидона при 140-150 °C с последующим щелочным гидролизом образующегося 1-метил-1-пирролинио-2-илокси производного [179] (Схема 48).

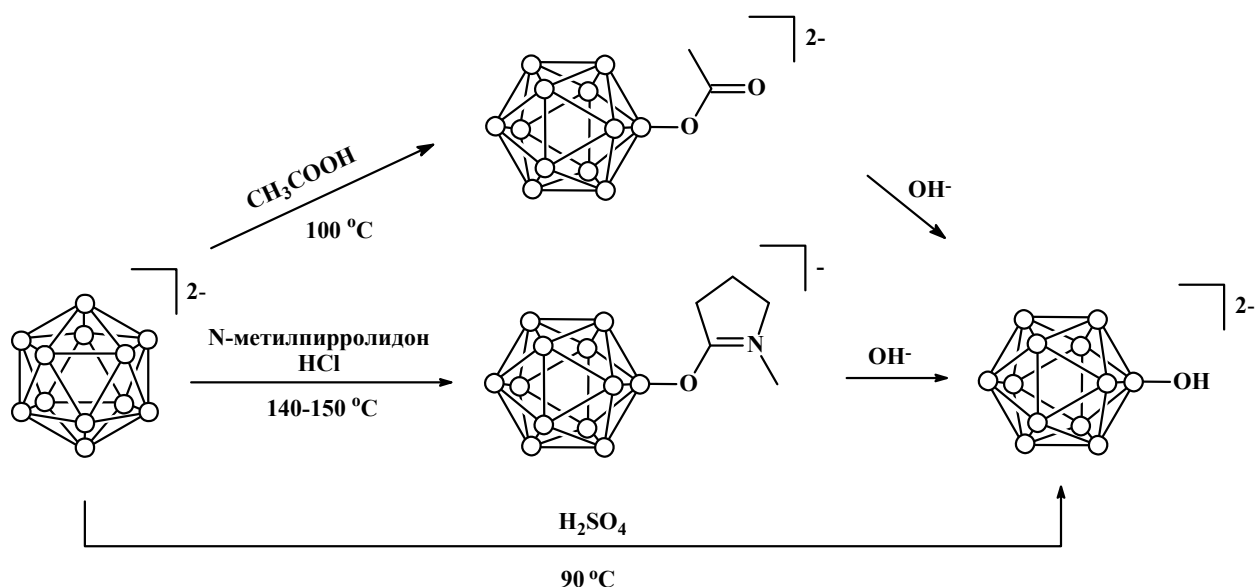


Схема 48

Реакции ацилирования аниона $[B_{12}H_{11}OH]^{2-}$ различными ацилгалогенидами изучены достаточно хорошо [179-181], однако, как и в случае аминопроизводного *клозо*-додекаборатного аниона, они не нашли широкого применения для получения его функциональных производных и были использованы, главным образом, для получения борсодержащих порфиринов [97,98] (Схема 49).

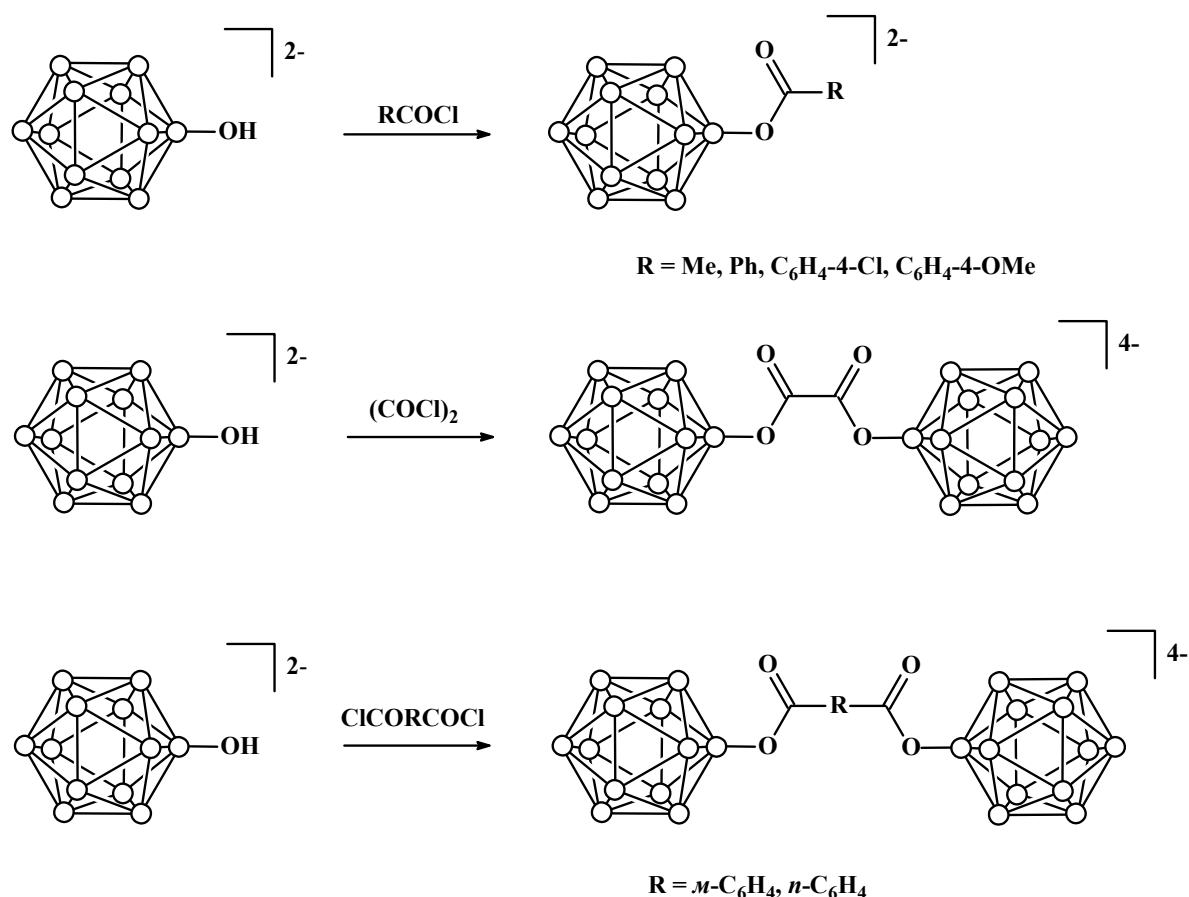


Схема 49

Алкилирование гидроксипроизводного *клозо*-додекаборатного аниона $[B_{12}H_{11}OH]^{2-}$ в присутствии КОН в диметилсульфоксиде было впервые описано Габелем и сотрудниками [180]. Позже Накамура и сотрудники использовали с этой целью КОН в диметилформамиде [139] (Схема 50):

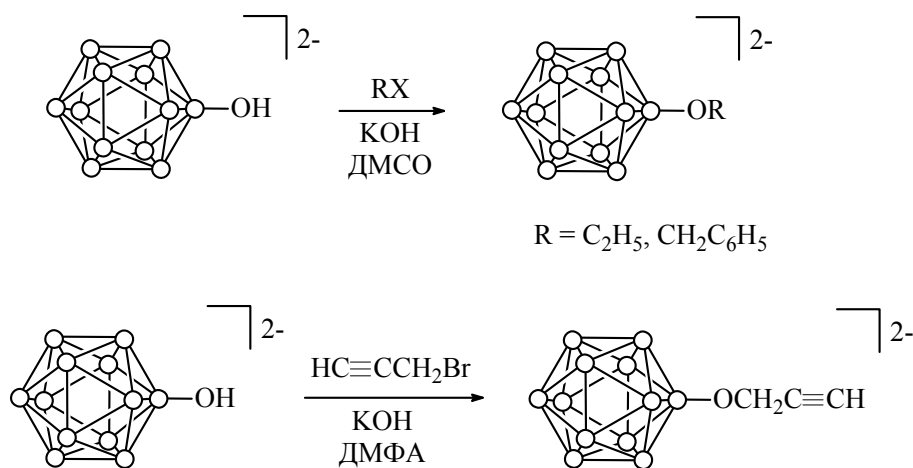


Схема 50

Нашей задачей был подбор более мягких условий для реакции алкилирования гидроксипроизводного *клозо*-додекаборатного аниона $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{OH}]^{2-}$, которые могут быть использованы для синтеза его функциональных производных. Было обнаружено, что реакция $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{OH}]$ с эквимольным количеством алкил иодидов или бромидов в присутствии карбоната калия в ацетоне при 40-45 °С приводит к образованию соответствующих алкоксипроизводных. Этот метод был использован для синтеза как простых алкоксипроизводных, так и для введения заместителей содержащих различные функциональные группы. Были синтезированы производные с алильной, *п*-цианобензильной, *п*-нитробензильной, *п*-нитрофенэтильной, и *N*-(2-этил)фталимидной группами были получены. Выходы полученных соединений составляют 40-70 % [182] (Схема 51).

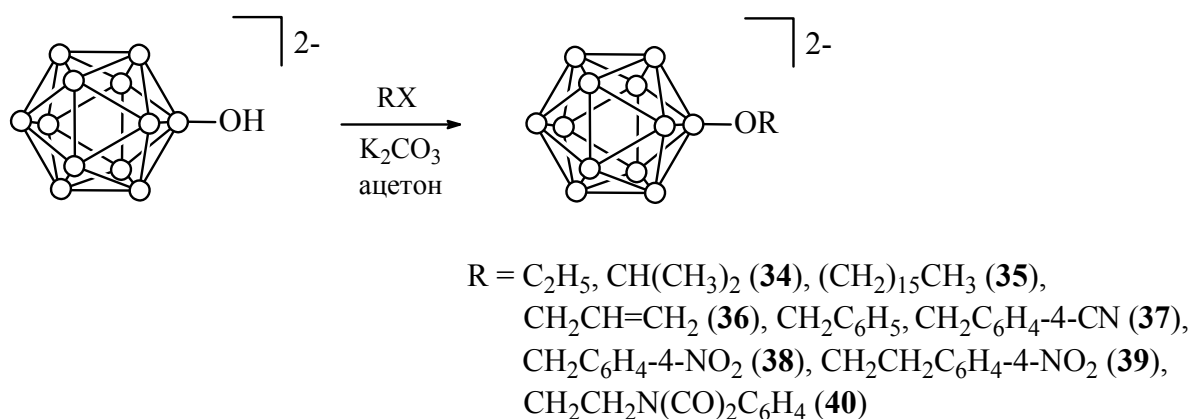


Схема 51

Обработка фталимида **40** гидразин гидратом в кипящем этаноле приводит к соответствующему 2-аминоэтоксипроизводному $[B_{12}H_{11}OCH_2CH_2NH_2]^{2-}$ (**41**) [182] (Схема 52).

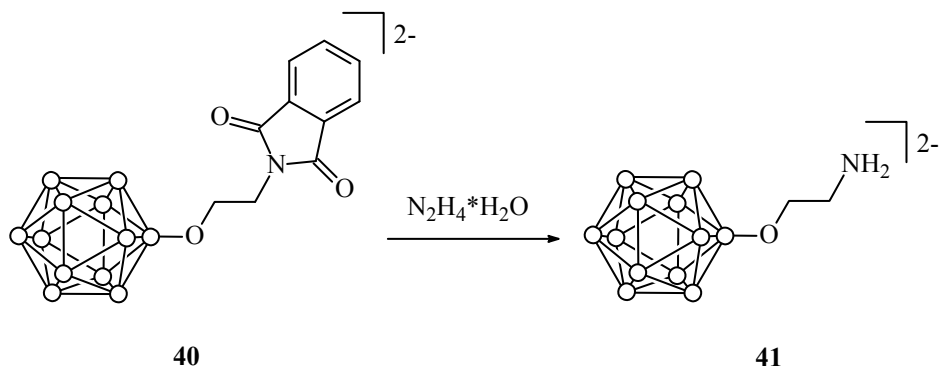


Схема 52

клозо-Декаборат-анион. Способы получения 2-гидроксипроизводного клозо-декаборатного аниона $[2-B_{10}H_9OH]^{2-}$ в целом аналогичны методам синтеза аниона $[B_{12}H_{11}OH]^{2-}$ с поправкой на меньшую окислительную устойчивость клозо-декаборатного остова [123], что исключает возможность использования с этой целью концентрированной серной кислоты. Так, реакция $(Bu_4N)_2[B_{10}H_{10}]$ с уксусной кислотой при 80 °С в присутствии небольшого количества трифторуксусной кислоты с последующим щелочным гидролизом образующегося ацетоксипроизводного приводит к 2-гидрокси-производному $[2-B_{10}H_9OH]^{2-}$ [183]. Однако, в отличие от клозо-додекаборатного аниона, где моногидрокси производное легко отделяется от примеси дигидроксипроизводных благодаря различной растворимости их тетрабутиламмониевых солей в воде, чистота целевого продукта, полученного этим способом, очень чувствительна к соблюдению температурного режима реакции. Другой подход заключается во взаимодействии клозо-декаборатного аниона с гидрохлоридом *N*-метил-пирролидона при 60-80 °С с последующим щелочным гидролизом образующегося 1-метил-1-пирролинио-2-илокси производного [184,185]. Этот способ был впервые предложен 50 лет назад и нуждался в оптимизации. Для этого раствор

тетрабутиламмониевой соли 2-(1-метил-1-пирролинио-2-илокси)-нонагидро-клозо-декабората в 1 М растворе KOH в этаноле нагревали до 60 °С в течение 12 часов. После охлаждения наблюдалось выпадение нерастворимой в спирте калиевой соли 2-гидрокси-производного клозо-декаборатного аниона. Полученная таким способом 2-гидроксипроизводное $K_2[2-B_{10}H_9OH]$ не содержит примесей продуктов с более высокой степенью замещения, а калиевая соль легко растворяется в воде [186] (Схема 53).

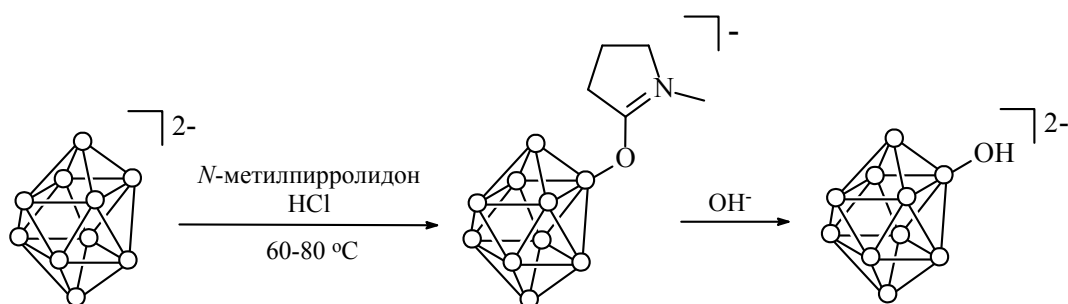


Схема 53

Для синтеза 1-гидроксипроизводного клозо-декаборатного аниона $[1-B_{10}H_9OH]^{2-}$ был разработан метод, основанный на нуклеофильном замещении заместителя в диазониевом производном $[1-B_{10}H_9N_2]^-$. Для этого водный раствор $(Et_3NH)[1-B_{10}H_9N_2]$ и фторида натрия кипятили в течение 72 часов. Последующее осаждение хлоридом трифенилбензилфосфония дало $(Ph_3PCH_2Ph)_2[1-B_{10}H_9OH]$ с выходом 82 % [187] (Схема 54).

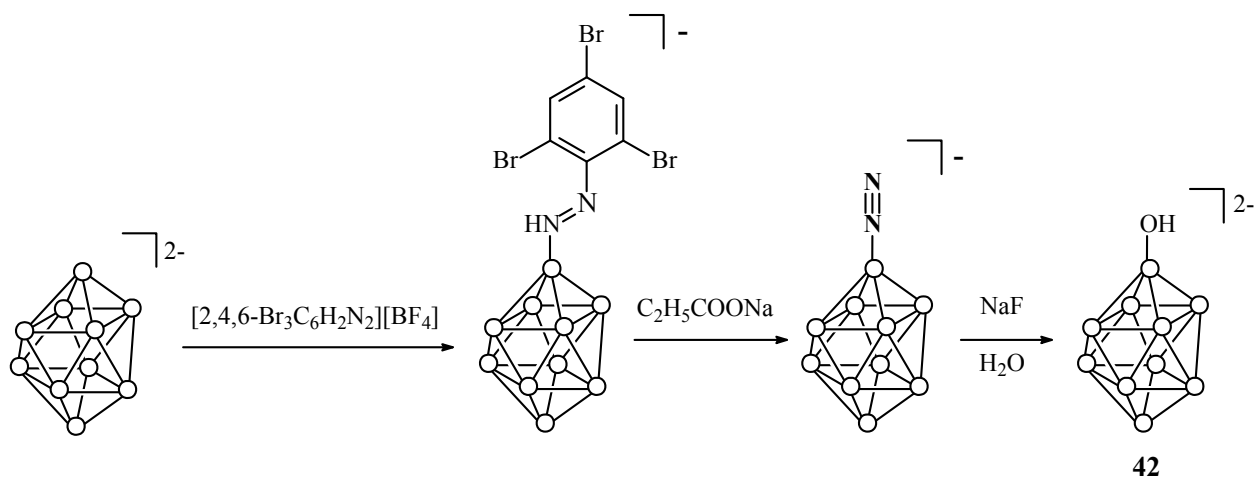


Схема 54

Замещение диазониевой группы гидроксильной приводит к резкому изменению картины спектра ЯМР ^{11}B (Рис. 5). В спектре ЯМР ^{11}B $(\text{Et}_3\text{NH})[1-\text{B}_{10}\text{H}_9\text{N}_2]$ синглет от замещённого аксиального атома бора находится при -13.6 м.д., а дублет от противоположного незамещённого атома бора - при 20.8 м.д. Замещение диазониевой группы гидрокси-группой приводит к аномально сильному смещению сигнала замещённого атома бора в слабое поле до 23.8 м.д. ($\Delta = 37.4$ м.д.). В тоже время сигнал противоположного незамещённого атома бора претерпевает не менее сильное смещение в сильное поле до -15.8 м.д. ($\Delta = -36.6$ м.д.), что свидетельствует о наличии сильного электронного взаимодействия между апикальными вершинами в *клозо*-декаборатном остове [188].

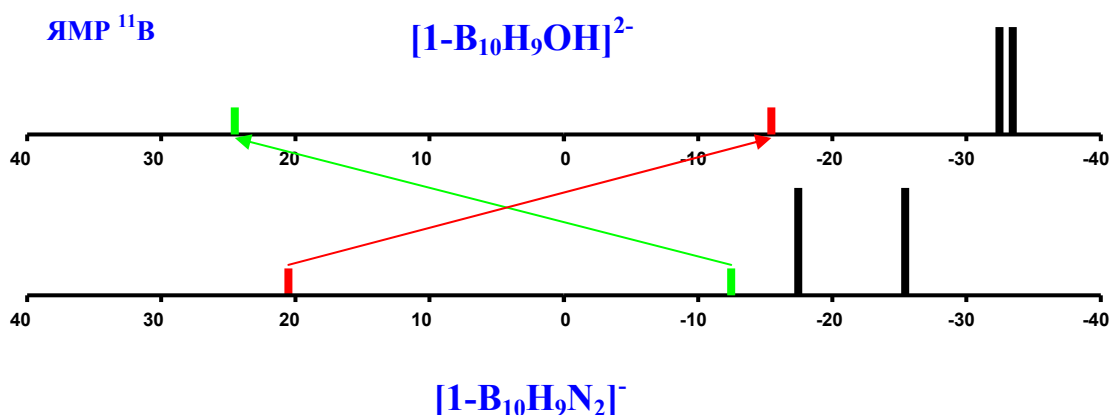


Рисунок 5. Схематическое сравнение спектров ЯМР ^{11}B $[1-\text{B}_{10}\text{H}_9\text{OH}]^{2-}$ и $[1-\text{B}_{10}\text{H}_9\text{N}_2]^{-}$

Другим свидетельством сильного электронного взаимодействия между апикальными положениями в *клозо*-декаборатном анионе является различная скорость дейтерообмена при противоположной вершине в аксиально-замещенных производных. Так, замещение водорода дейтерием в анионе $[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^{2-}$ с образованием $[1,10-\text{B}_{10}\text{H}_8\text{D}_2]^{2-}$ в растворе метанола- d_4 при комнатной температуре происходит в течение 2 дней [189]. Введение в апикальное положение этоксигруппы как электронодонорного заместителя приводит к резкому

увеличению скорости дейтерообмена при противоположной вершине в $[1\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{OEt}]^{2-}$ с образованием $[1\text{-B}_{10}\text{H}_8\text{OEt-10-D}]^{2-}$ менее чем за 5 минут. С другой стороны, введение такого сильного электроакцептора, как диазогруппа, приводит к полному отсутствию каких-либо следов дейтерообмена в $[1\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{N}_2]^-$ даже после 1 месяца [190].

Взаимодействие трифенилбензилфосфониевых солей 1- и 2-гидроксипроизводных клозо-декаборатного аниона с алкилбромидами в присутствии KOH в диметил-сульфоксиде при комнатной температуре приводит к соответствующим алкоксипроизводным, которые после отгонки растворителя осаждали из водного раствора хлоридом тетрафенилфосфония [186] (Схема 55).

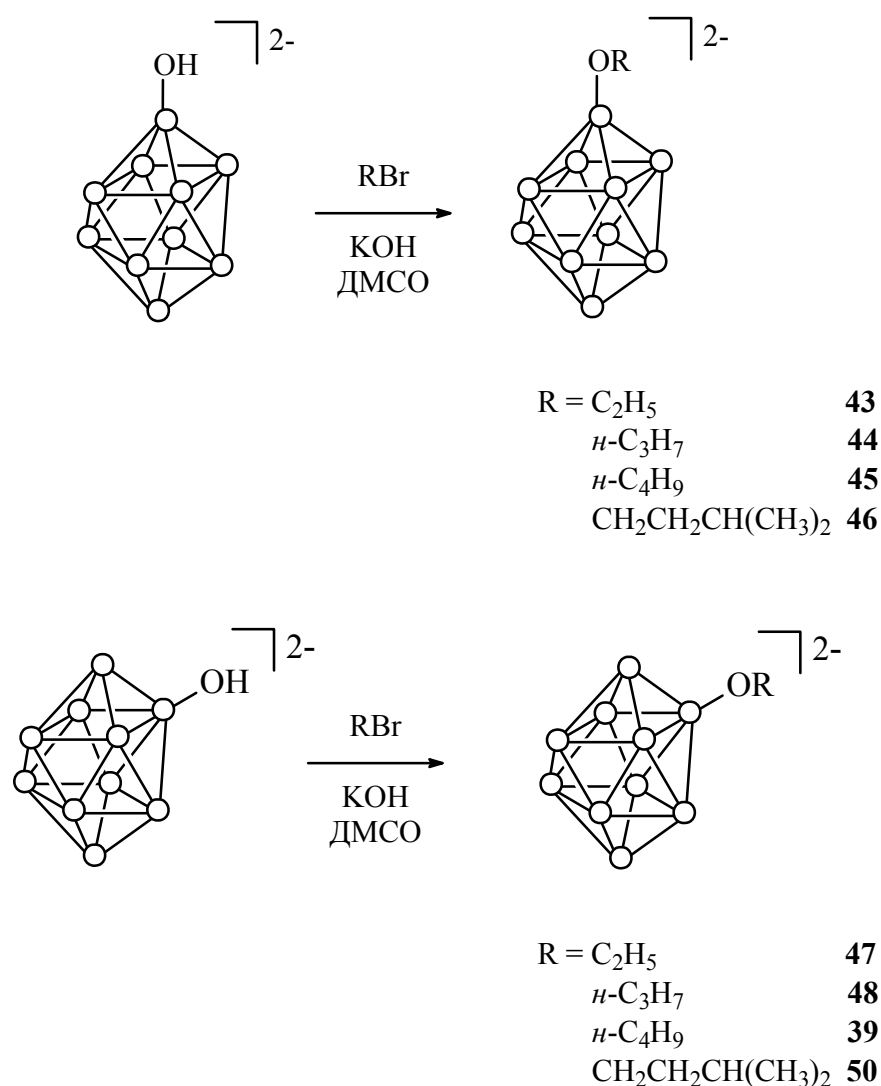


Схема 55

Как и в случае *N*-замещенных производных *κ*лозо-декаборатного аниона, в спектрах ЯМР ^1H ($\text{DMSO-}d_6$) сигналы протонов метиленовых групп связанных с атомом кислорода в экваториально-замещенных алкоксипроизводных смещены в сильное поле по сравнению с аксиально-замещенными алкоксипроизводными (3.80 и 3.01 м.д. для $[1\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{OEt}]^{2-}$ и $[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{OEt}]^{2-}$, соответственно). Это также свидетельствует о большем электронодонорном эффекте 2-*κ*лозо-декаборатной группы по сравнению с 1-*κ*лозо-декаборатной.

Следует отметить, что во всех случаях, несмотря на сильный донорный эффект борного остова, использование избытка алкилирующего реагента не приводит к образованию оксониевых производных. Единственным известным исключением является образование циклического оксониевого производного $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{O}(\text{CH}_2)_5]^-$ в реакции гидроксипроизводного *κ*лозо-додекаборатного аниона с 1,5-дибромпентаном [180] (Схема 56).

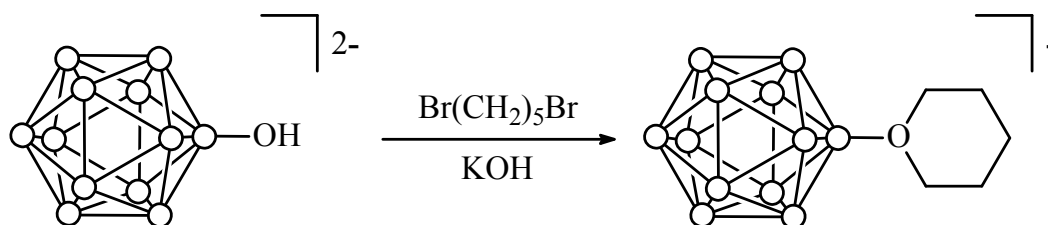


Схема 56

Подробный разбор способов получения циклических оксониевых производных полиэдрических гидридов бора и их использования в синтезе различных функциональных производных будет дан в следующей главе.

Глава 4. Функционализация через раскрытие циклических оксониевых производных

Методы синтеза циклических оксониевых производных. В последнее время циклические оксониевые производные привлекают все больший интерес в связи с их использованием для получения различных функциональных производных полиэдрических гидридов бора, а также для синтеза борсодержащих биомолекул [191-193]. Получают циклические оксониевые производные, как правило, взаимодействием полиэдрических гидридов бора с циклическими эфирами (тетрагидрофуран, 1,4-диоксан, тетрагидропиран) в присутствии кислот Брёндстеда или Льюиса (Схема 57).

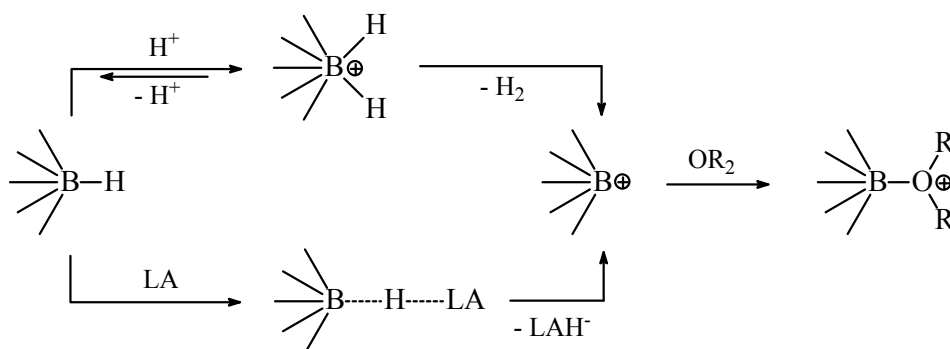


Схема 57

Впервые образование циклических оксониевых производных полиэдрических гидридов бора при взаимодействии 7,8-дикарба-*нидо*-ундекаборатного аниона с FeCl_3 в тетрагидрофуране было описано Хотторном в 1969 году [194]. Реакция приводит к образованию смеси 9- и 10-изомеров, которые могут быть разделены методом колоночной хроматографии (Схема 58).

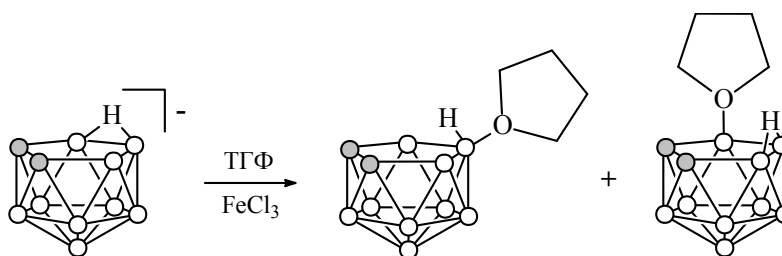


Схема 58

Позже симметрично замещенный изомер $[10-(\text{CH}_2)_4\text{O}-7,8-\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{11}]$ был получен при обработке 7,8-дикарба-*нидо*-ундекаборатного аниона HgCl_2 в тетрагидрофуране [195], а также реакцией материнского *нидо*-карборана с ацетальдегидом (формальдегидом) в смеси толуола, соляной кислоты и тетрагидрофурана [196] (Схема 59).

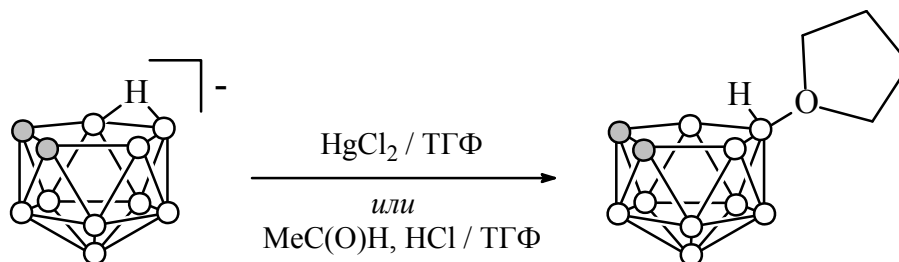


Схема 59

Последний подход также был использован для синтеза 1,4-диоксанового производного 7,8-дикарба-*нидо*-ундекаборатного аниона $[10-\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}-7,8-\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{11}]$ [196] (Схема 60).

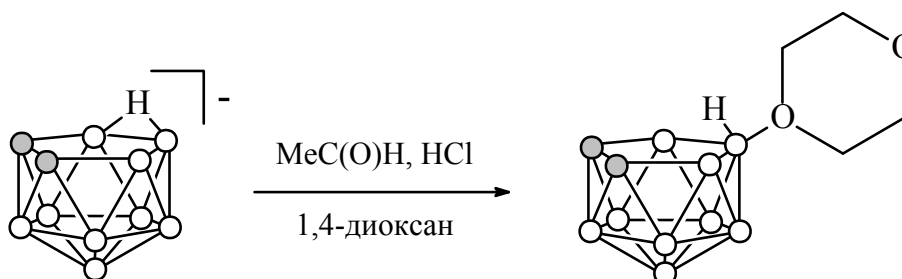


Схема 60

Следует отметить, что приведенные выше методы получения оксониевых производных 7,8-дикарба-*нидо*-ундекаборатного аниона были описаны еще до начала широкого синтетического использования циклических оксониевых производных полиэдрических гидридов бора и поэтому они, за исключением реакции $\text{K}[7,8-\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{12}]$ с HgCl_2 в тетрагидрофуране, не носят препаративного характера. Поэтому, по аналогии с синтезом тетрагидрофуранового производного, в нашей работе нами был предложен препаративный метод получения 1,4-

диоксанового производного реакцией калиевой соли материнского аниона с HgCl_2 в 1,4-диоксане с выходом до 97 % [197] (Схема 61).

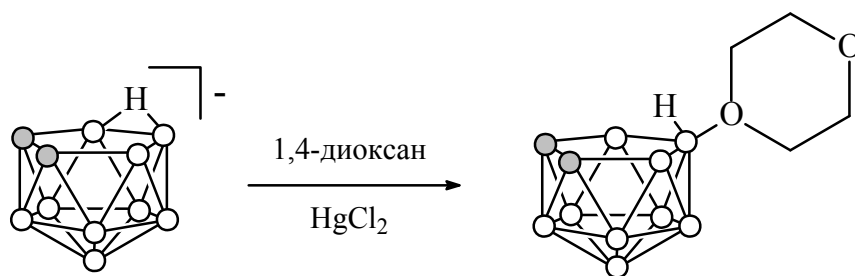


Схема 61

Несколько позже, Грюнером с сотрудниками был предложен другой метод синтеза 1,4-диоксанового производного, основанный на протонировании *нидо*-карборана и последующей реакции протонированной формы с 1,4-диоксаном [198] (Схема 62).

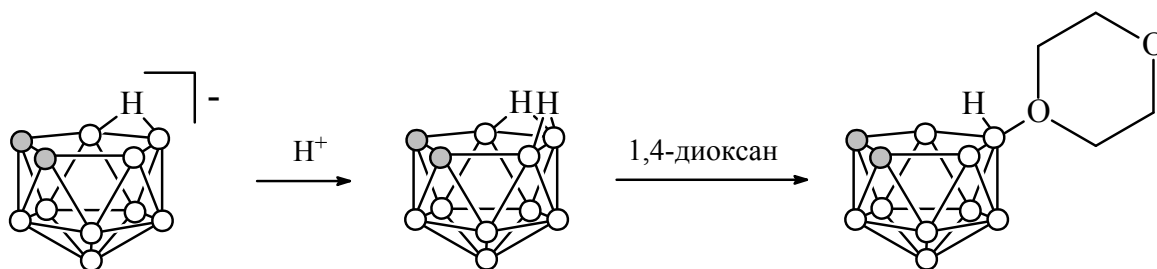


Схема 62

Тетрагидропирановое производное 7,8-дикарба-*нидо*-ундекаборатного аниона $[10-(\text{CH}_2)_5\text{O}-7,8-\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{11}]$ было получено с выходом 85 % аналогично тетрагидрофурановому и 1,4-диоксановому производным взаимодействием калиевой соли *нидо*-карборана с HgCl_2 в тетрагидропиранине [199] (Схема 63).

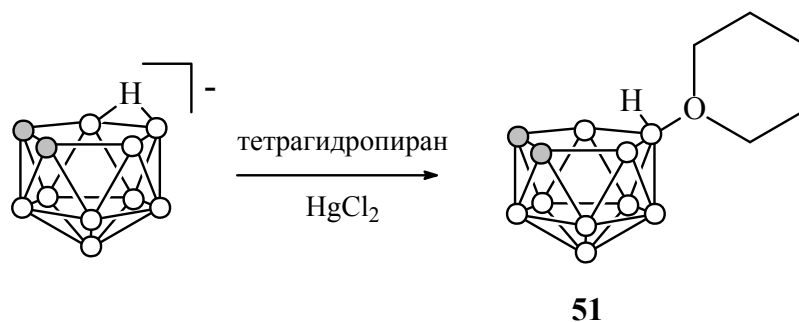


Схема 63

Что касается циклических оксониевых производных *клозо*-додекаборатного аниона, то помимо тетрагидропиранового производного, которое было получено алкилированием соответствующего гидроксипроизводного (см. Схему 56), А. Семиошкиным был описан синтез тетрагидрофуранового $[B_{12}H_{11}O(CH_2)_4]^-$ и 1,4-диоксанового $[B_{12}H_{11}O(CH_2CH_2)_2]^-$ производных взаимодействием *клозо*-додекабората натрия с $BF_3 \cdot OEt_2$ в среде соответствующих растворителей [200] (Схема 64).

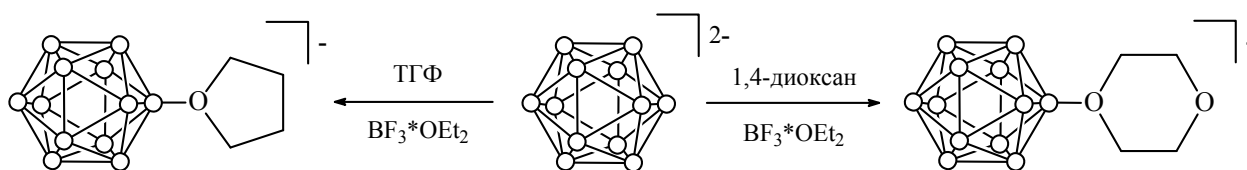


Схема 64

Позже мы разработали более удобный препаративный способ получения 1,4-диоксониевого производного взаимодействием тетрабутиламмониевой соли *клозо*-додекаборатного аниона $(Bu_4N)_2[B_{12}H_{12}]$ с хлористым водородом в 1,4-диоксане в присутствии $NaBF_4$, что позволило увеличить выход с 38 до 83 % [201] (Схема 65).

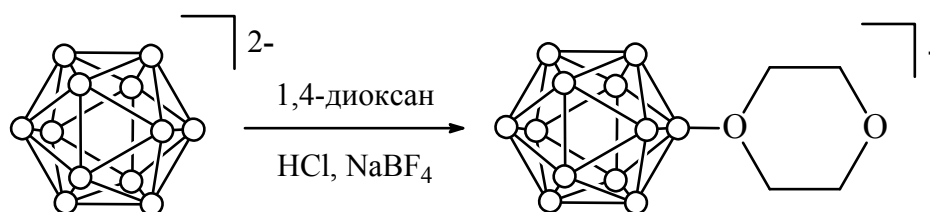


Схема 65

1,4-Диоксановое производное бис(дикарболлид) кобальта $[8-O(CH_2CH_2)_2O-3,3'-Co(1,2-C_2B_9H_{10})(1',2'-C_2B_9H_{11})]$ впервые было получено реакцией цезиевой соли бис(дикарболлид) кобальта с диметилсульфатом в 1,4-диоксане [202] (Схема 66).

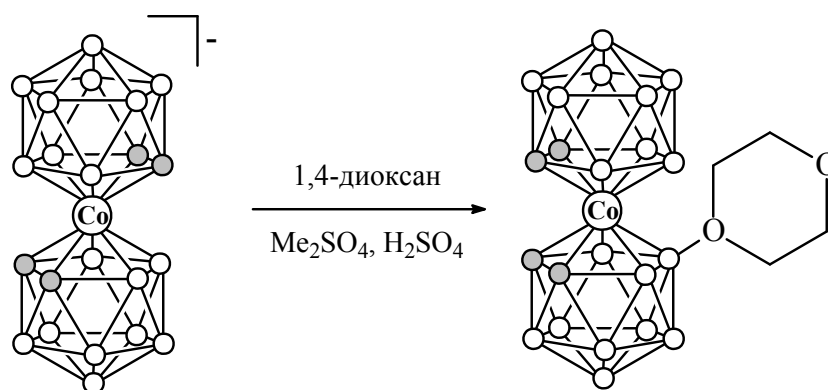


Схема 66

Позже нами был предложен более удобный способ получения 1,4-диоксанового производного реакцией $\text{Cs}[3,3'\text{-Co}(1,2\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})_2]$ с эфиром трехфтористого бора в 1,4-диоксане, что позволило упростить процедуру выделения целевого продукта и поднять его выход до 94 % [203] (Схема 67).

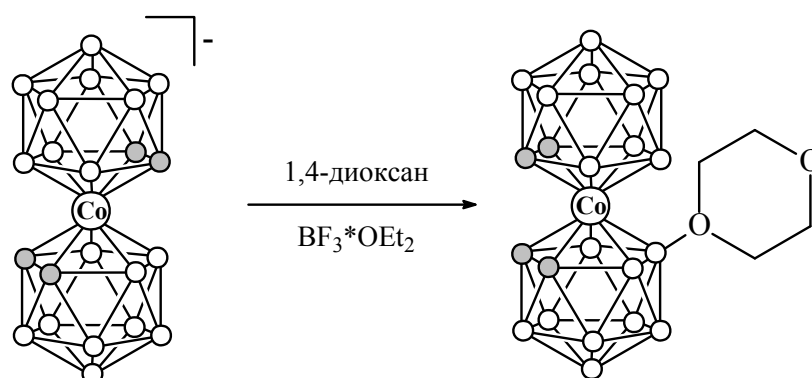


Схема 67

Тетрагидропирановое производное $[8\text{-(CH}_2)_5\text{O-3,3'-Co}(1,2\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10})(1',2'\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})]$ было получено реакцией цезиевой соли бис(дикарболлид) кобальта с диметилсульфатом в тетрагидропиранине [204] (Схема 68).

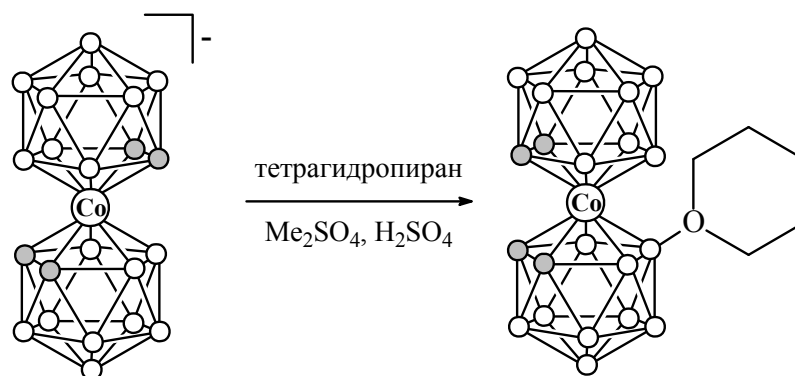


Схема 68

Наиболее подробно изучен синтез циклических оксониевых производных аниона $[B_{10}H_{10}]^{2-}$. За исключением первого сообщения о синтезе тетрагидрофуранового производного *клозо*-декаборатного аниона, все остальные работы в этой области были выполнены в ИОНХ им. Н.С.Курнакова под руководством академика Н.Т. Кузнецова. Экваториально замещенное тетрагидрофурановое производное *клозо*-декаборатного аниона $[2-B_{10}H_9O(CH_2)_4]^-$ было получено взаимодействием материнского аниона с тетрагидрофураном как в присутствии кислот Брёнстеда [205,206], так в присутствии различных кислот Льюиса, включая классический трехфтористый бор [207] и тритильный и 1-адамантовый карбокатионы [208]. Тетрагидропирановое производное $[2-B_{10}H_9O(CH_2)_5]^-$ также было получено реакцией *клозо*-декаборатного аниона с тетрагидрофураном в присутствии кислот Брёнстеда [205,206] или карбокатионов [208]. Аналогичным образом получали и 1,4-диоксановое производное $[2-B_{10}H_9O(CH_2CH_2)_2O]^-$ [205,208] (Схема 69).

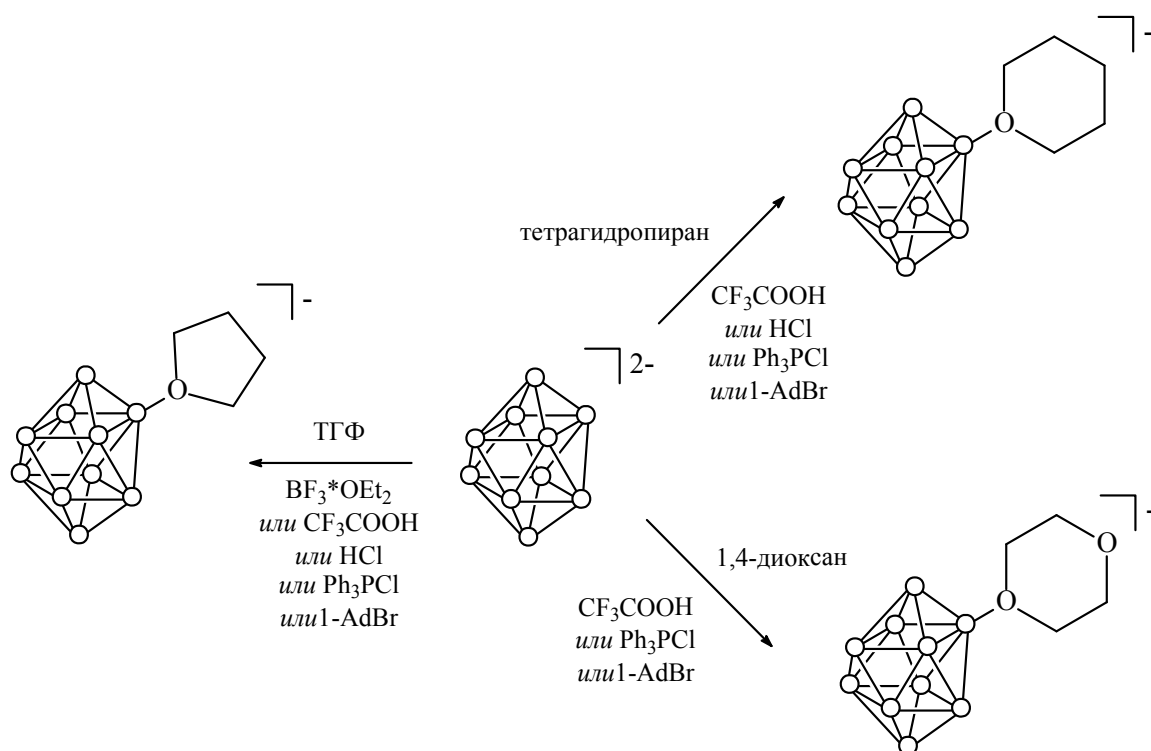


Схема 69

Следует отметить, что, поскольку образование циклических оксониевых производных протекает по механизму электрофильно-индуцируемого нуклеофильного замещения, оно приводит исключительно к экваториально-замещенным продуктам. Поэтому для получения аксиально-замещенных оксониевых производных нами был использован другой подход, основанный на замещении диазо группы в diaзониум производном $[1-B_{10}H_9N_2]^+$. Кипячение раствора $(Bu_4N)[1-B_{10}H_9N_2]$ в 1,4-диоксане в течение 3 часов привело к ожидаемому продукту - $(Bu_4N)[1-B_{10}H_9O(CH_2CH_2)_2O]$ [150] (Схема 70).

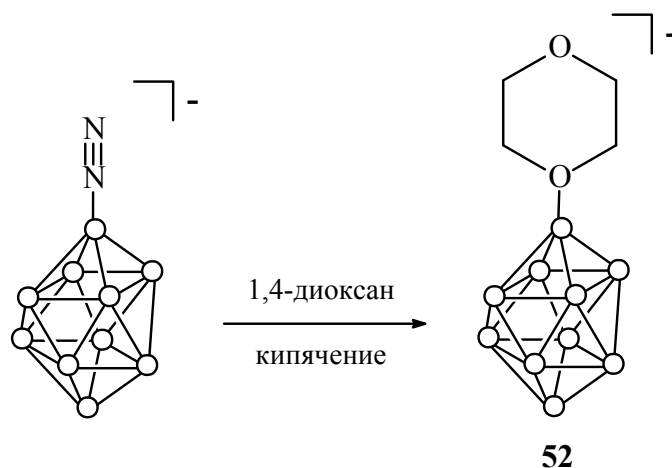


Схема 70

Интересно отметить, что в спектре ЯМР 1H аксиально-замещенного изомера сигналы метиленовых групп диоксанового кольца при 5.08 и 4.26 м.д. смещены в слабое поле по сравнению со спектром экваториально-замещенного изомера (4.21 и 3.79 м.д.), что является свидетельством большего донорного эффекта 2-клого-декаборатной группы.

В отличие от 1,4-диоксана, даже длительное (12 часов) кипячение раствора $(Bu_4N)[1-B_{10}H_9N_2]$ в тетрагидрофуране не приводит к образованию ожидаемого оксониевого производного. Поскольку тетрагидрофуран является более нуклеофильным растворителем, чем 1,4-диоксан и ацетонитрил [209], мы предполагаем, что отрицательный результат связан со значительно более низкой

температурой кипения тетрагидрофурана (66 °С) по сравнению с 1,4-диоксаном (101 °С).

В органической химии тетрафторбораты триалкилоксония, впервые описанные Меервейном более 75 лет назад [210], широко используются в качестве высокоэффективных алкилирующих агентов [211]. Для комплексов боранов с циклическими эфирами возможны два сценария взаимодействия с нуклеофильными реагентами: 1.) реакция обмена с разрывом связи В-О и образованием комплекса с более сильным нуклеофилом, и 2.) реакция алкилирования нуклеофила с разрывом одной из связей С-О и раскрытием цикла. Последний вариант, как правило, реализуется в случае боранов, являющихся сильными кислотами Льюиса, что приводит к активации молекулы циклического эфира, а также в случае стерически затрудненных нуклеофилов, неспособных к образованию классических комплексов Льюиса (Frustrated Lewis Pairs) [212-214] (Схема 71)

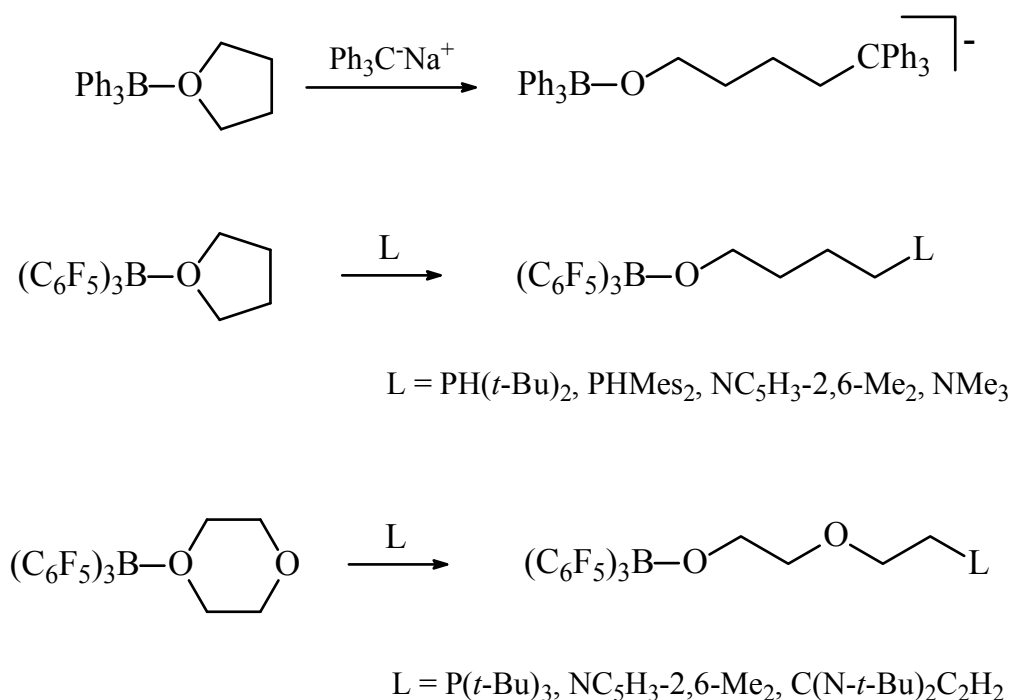


Схема 71

Как видно из схемы 71, продукты раскрытия оксониевого цикла состоят из трех частей: борного фрагмента, фрагмента привносимого атакующим нуклеофилом и гибкого 5-6 атомного мостика (спейсера) между ними, образующегося при раскрытии циклического эфира. Такая конструкция является очень перспективной для синтеза борсодержащих биологически активных молекул, поскольку длина спейсера достаточна для того чтобы нивелировать стерическое и электронное влияние борного фрагмента на биологически активную часть молекулы, а его гидрофильность/липофильность зависит от используемого циклического эфира – раскрытие 1,4-диоксанового цикла приводит к соединениям с гидрофильным диэтиленгликолевым спейсером, а раскрытие тетрагидрофуранового и тетрагидропиранового циклов - к соединениям с липофильным спейсером. При этом возможны две стратегии синтеза: 1.) раскрытие оксониевого цикла синтетическими эквивалентами различных функциональных групп с последующей привязкой полученных функциональных производных к биомолекулам с использованием стандартных методов биоорганической химии; 2.) раскрытие оксониевого цикла непосредственно нуклеофильными центрами природных или модифицированных биомолекул.

Целью нашей работы был получение различных функциональных производных полиэдрических гидридов бора через раскрытие их циклических оксониевых производных для дальнейшего использования для синтеза борсодержащих биомолекул.

До 2000 года было описано лишь несколько примеров нуклеофильного раскрытия циклических оксониевых производных полиэдрических гидридов бора, включая реакции 1,4-диоксанового производного $[8-O(CH_2CH_2)_2O-8'-I-3,3'-Co(1,2-C_2B_9H_{11})_2]$ с алколят-анионом [215] и тетрагидропиранового производного $[B_{12}H_{11}O(CH_2)_5]^-$ с гидроксид- и фторид-ионом [216], а также раскрытие

тетрагидрофуранового цикла в производном дикарболлида марганца $[10-(\text{CH}_2)_4\text{O}-3,3,3-(\text{CO})_3-3,1,2-\text{MnC}_2\text{B}_9\text{H}_{10}]$ аминами и фосфинами [217] (Схема 72).

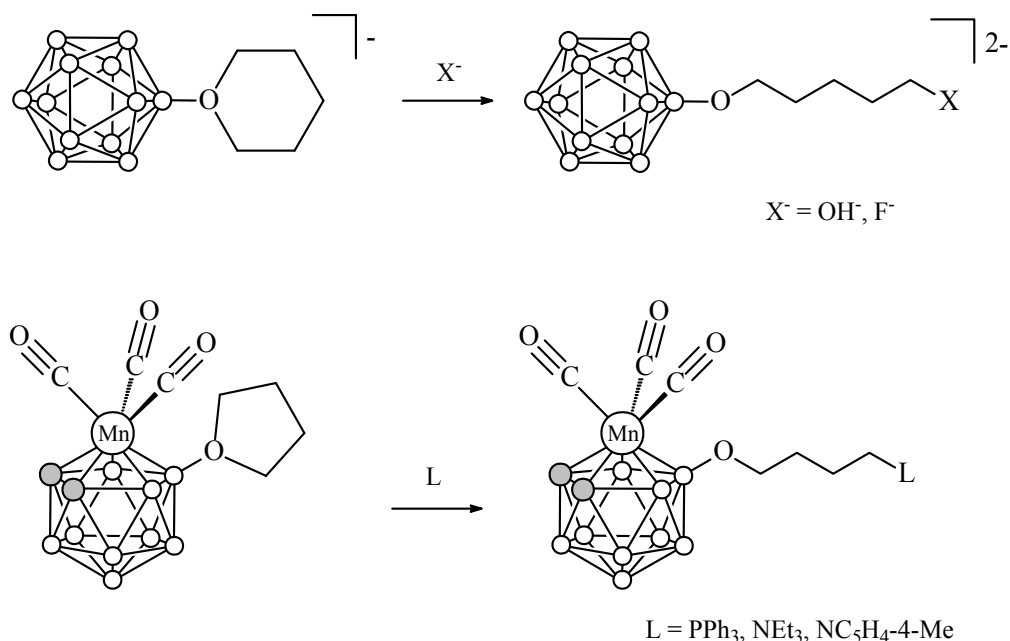


Схема 72

клозо-Додекаборат-анион. В 2000 году нами было начато систематическое изучение взаимодействия циклических оксониевых производных полиэдрических гидридов бора с различными нуклеофилами с целью получения их функциональных производных, которые могут использоваться в синтезе борсодержащих биологически активных молекул. Мы обнаружили, что тетрагидрофурановое кольцо в $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{O}(\text{CH}_2)_4]^+$ легко раскрывается при взаимодействии с нуклео-филами различной природы, в том числе представляющими собой синтетические эквиваленты различных функциональных групп. Так, взаимодействие $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{O}(\text{CH}_2)_4]^+$ с метилатом и гидроксидом натрия приводит к образованию соответствующих метокси- (**53**) и гидрокси- (**54**) производных. Реакции с синтетическими эквивалентами различных функциональных групп – фталимидом ионом (аминогруппа), цианидом ионом (карбоксильная группа), 2-литий-1,3-дитианом (альдегидная группа), диэтил

ацетамидомалонат ионом (синтетический эквивалент глицина) приводят к соответствующим производным **55-58** (Схема 73) [200].

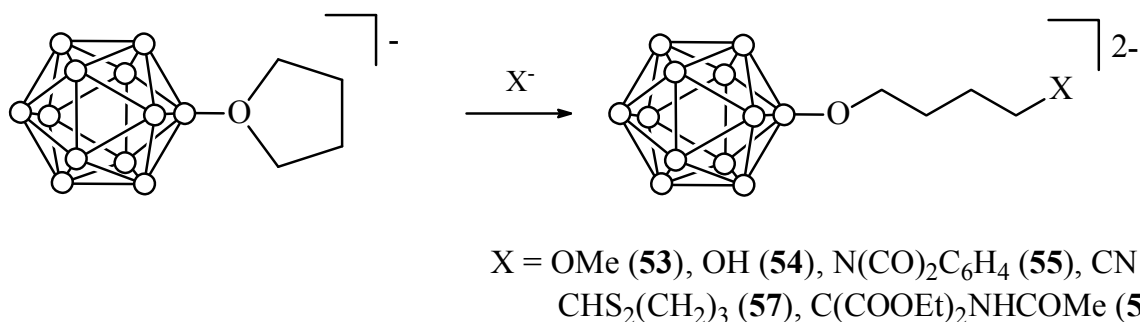


Схема 73

Ряд последующих трансформаций приводит к получению производных с функциональными группами, которые могут быть использованы для связывания с различными биомолекулами. Так, удаление фталимидной защиты при кипячении водного раствора $(\text{Me}_4\text{N})_2[\mathbf{55}]$ с гидразином гидратом приводит к соответствующему аминопроизводному, выделенному в виде тетрабутил-аммониевой соли $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{NH}_3]$ $((\text{Bu}_4\text{N})[\mathbf{59}])$. Производное с карбоксильной группой $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}]$ $((\text{Bu}_4\text{N})[\mathbf{60}])$ было получено щелочным гидролизом нитрила $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\mathbf{56}]$ в метаноле. Кислотный гидролиз и декарбоксилирование диэтилацетамидомалонатного производного $\text{Cs}_2[\mathbf{58}]$ привели к получению первой борсодержащей аминокислоты на основе клозо-додекаборатного аниона $\text{Cs}[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{CH}(\text{NH}_3)\text{COOH}]$ $(\text{Cs}[\mathbf{61}])$ [200] (Схема 74).

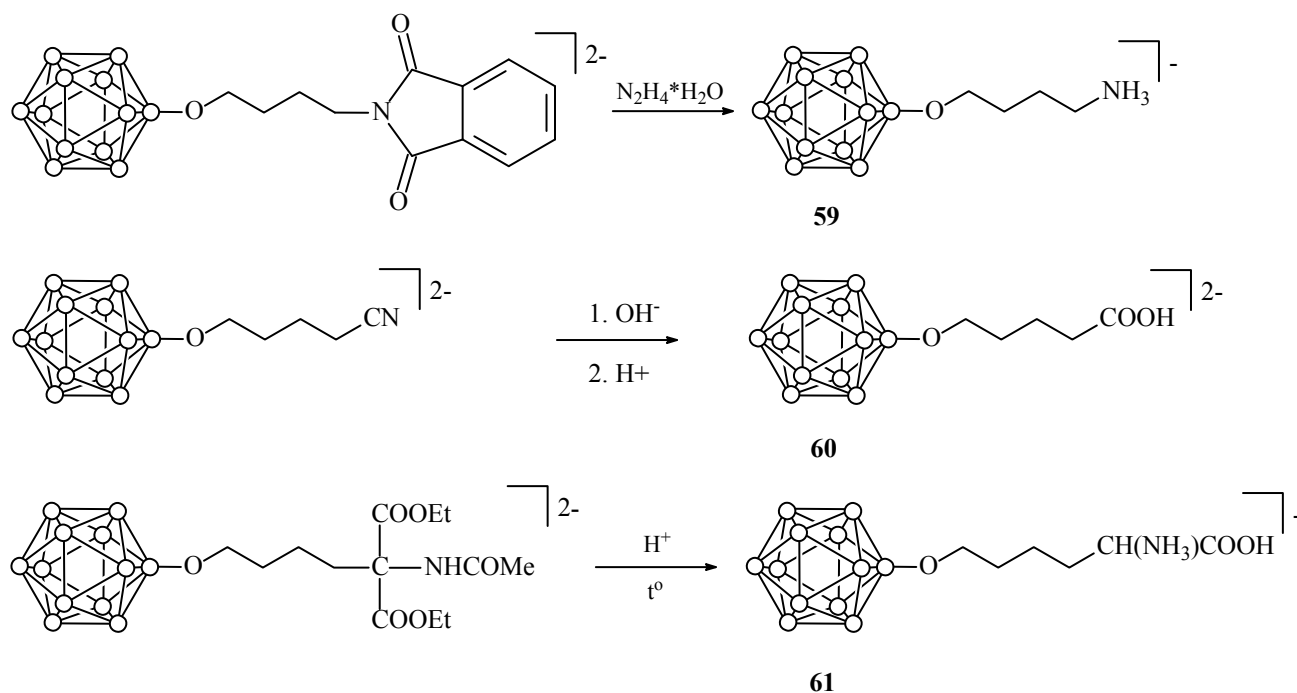


Схема 74

Кислота **60** была использована для получения конъюгатов *κ*-лозо-додекаборатного аниона с *N*-глицил лактозамином и 2-аминоэтил лактозидом (совместно с Лабораторией химии углеводов ИОХ РАН) [218,219] (Схема 75).

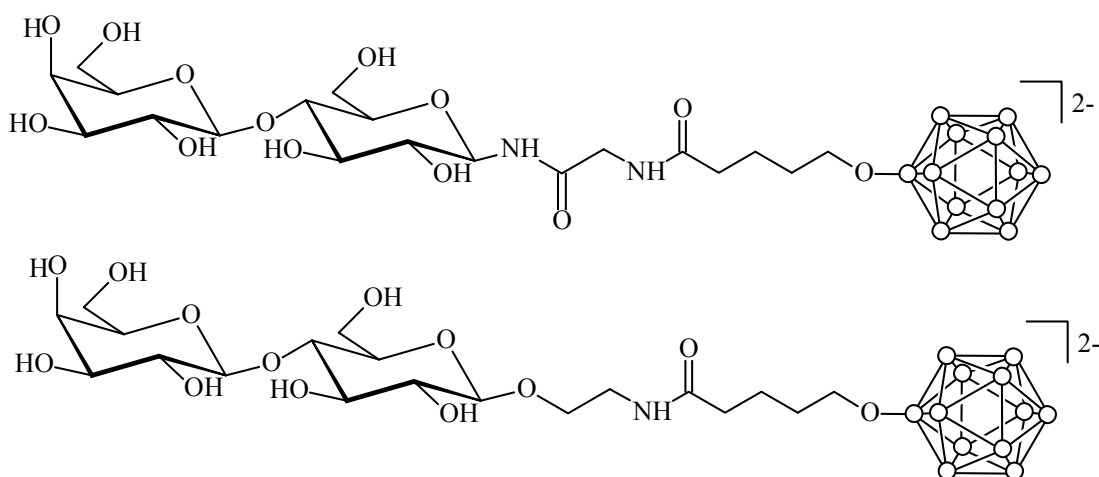


Схема 75

В последнее время все более широкое использование для модификации биомолекул находят Cu(I)-катализируемые реакции 1+3 диполярного цикло-

присоединения азидов с ацетиленами («клик-реакции») [220,221]. Поэтому отдельный интерес представляет синтез производных с концевыми ацетиленовыми и азидными группами. Производные *клозо*-додекаборатного аниона с азидной $[B_{12}H_{11}O(CH_2)_4N_3]^{2-}$ (**62**) и $[B_{12}H_{11}(OCH_2CH_2)_2N_3]^{2-}$ (**63**) и ацетиленовой $[B_{12}H_{11}(OCH_2CH_2)_2O(CH_2)_nC\equiv CH]^{2-}$ ($n = 1$ (**64**), $n = 2$ (**65**)) группами были получены взаимодействием циклических оксониевых производных с азид-ионом [222] и алкоголями ацетиленовых спиртов [201], соответственно (Схема 76).

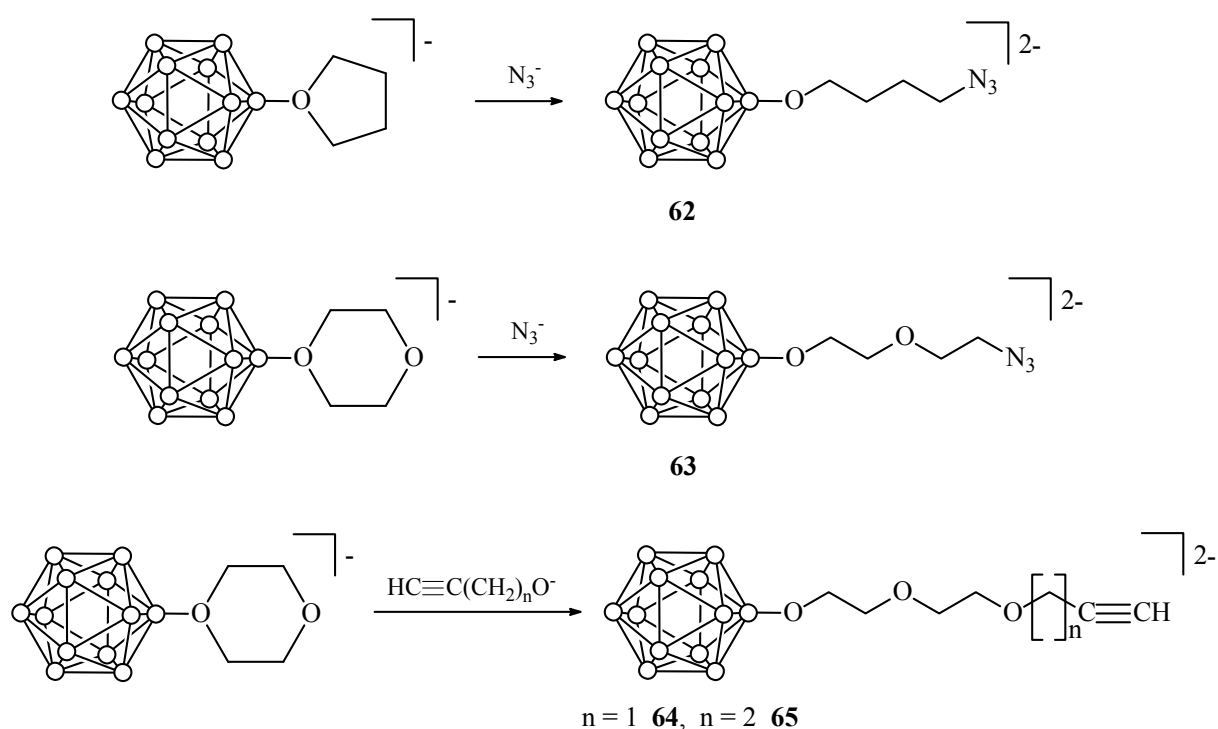


Схема 76

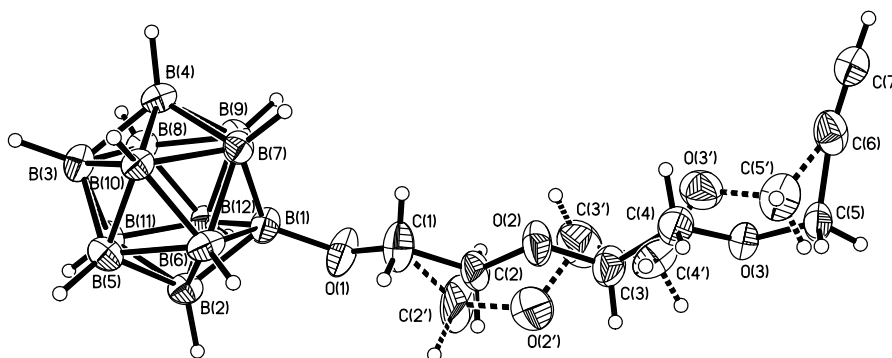


Рис. 6. Кристаллическая структура аниона $[B_{12}H_{11}(OCH_2CH_2)_2OCH_2C\equiv CH]^{2-}$ (**64**).

Взаимодействием тетрагидрофуранового производного *клозо*-додекаборат аниона с литиевыми производными *орто*-, *мета*- и *пара*-карборанов были получены соединения в которых два разных борных кластера связаны между собой гибким спейсером. Эти соединения содержат удвоенное количество атомов бора, что делает их перспективными для использования в синтезе препаратов для бор-нейтронозахватной терапии рака. При этом *клозо*-додекаборатный фрагмент обеспечивает водорастворимость молекулы, а карборановый фрагмент может быть использован для дальнейшей функционализации и связывания с биомолекулами [223] (Схема 77).

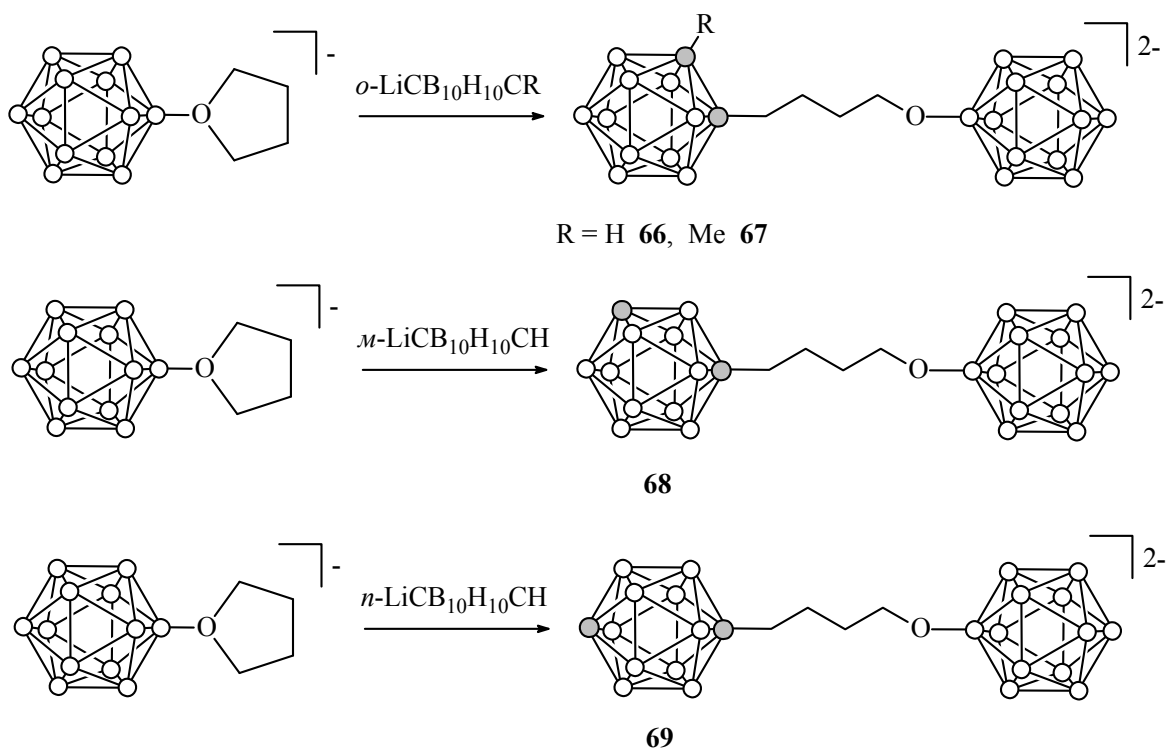


Схема 77

Предложенный нами подход к синтезу производных *клозо*-додекаборатного аниона через раскрытие его циклических оксониевых производных нашел широкое применение и активно используется другими группами исследователей, как в нашей стране, так и за рубежом. Описано раскрытие циклических оксониевых производных под действием аминов [224,225], фенолят-анионов

[226,227], различных серосодержащих нуклеофилов [228]. Данный подход был использован для получения борсодержащих глицеринов [229], липидов [230,231], кумаринов [106], порфиринов [232,233], фталоцианинов [226,234] и нуклеозидов [228,235-237].

клозо-Декаборат-анион. В отличие от клозо-додекаборатного аниона раскрытие циклических оксониевых производных клозо-декаборатного аниона $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ изучено в гораздо меньшей степени. В литературе описаны примеры раскрытия оксониевого цикла некоторыми кислород- [107,238], азот- [239] и серу- [240] содержащими нуклеофилами (Схема 78).

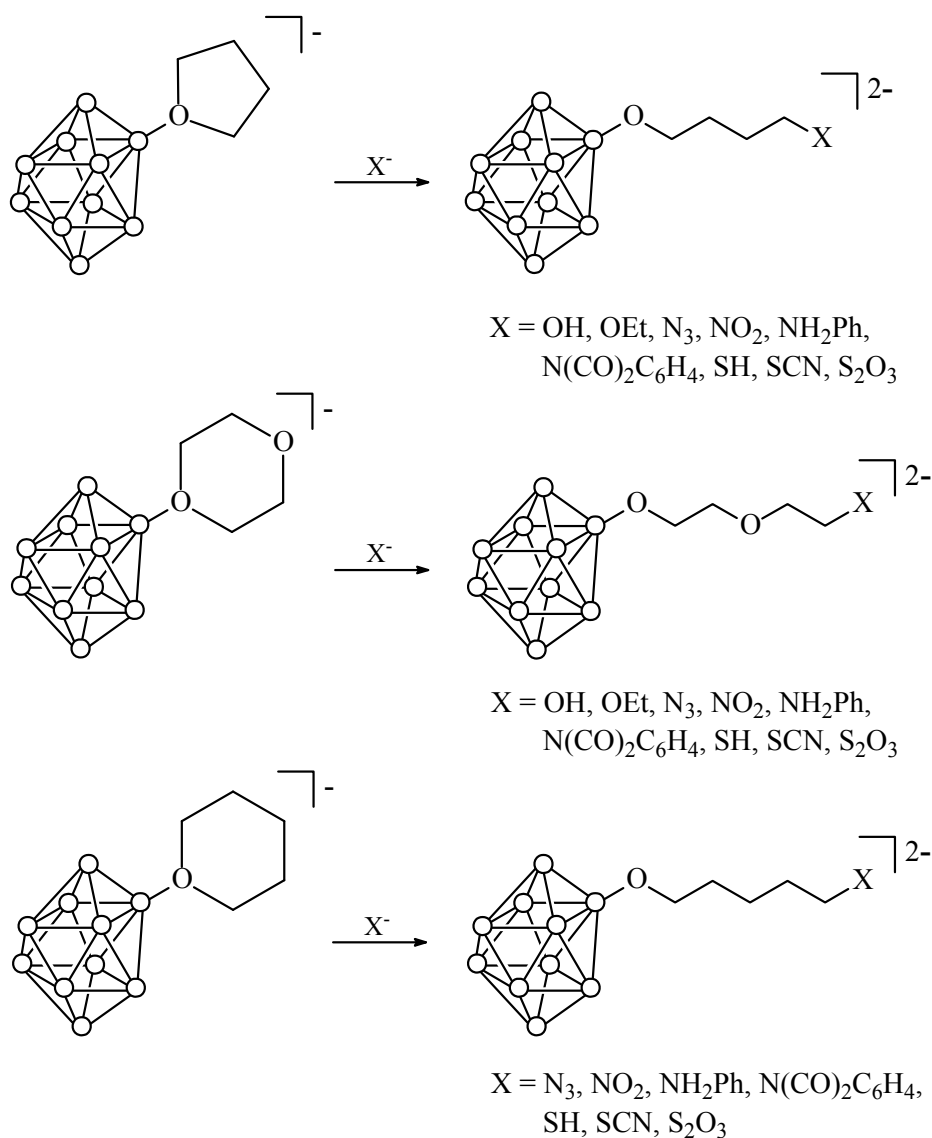


Схема 78

Меркаптопроизводное $[2-B_{10}H_9(OCH_2CH_2)_2SH]^{2-}$ было использовано для синтеза борсодержащего клатрохелата железа [241] (Схема 79).

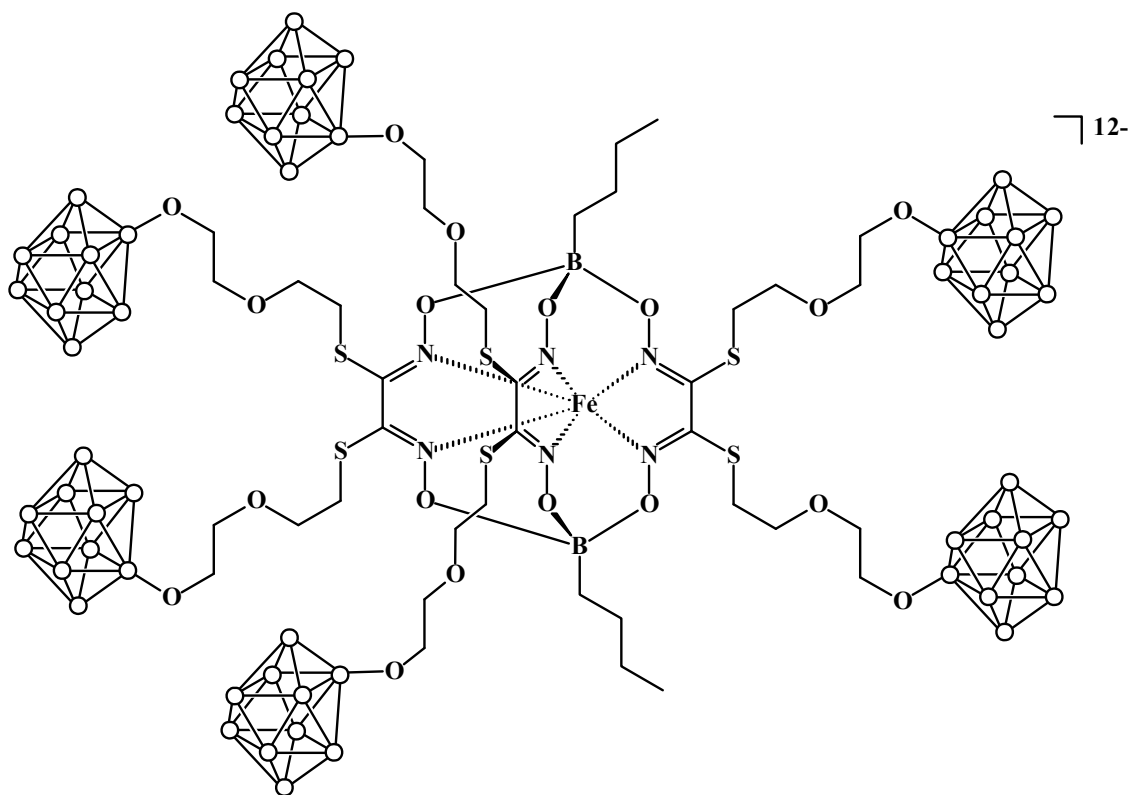


Схема 79

Мы использовали реакции раскрытия циклических оксониевых производных для синтеза борсодержащих карбоновых кислот на основе *клозо*-декаборатного аниона. Взаимодействие тетрагидрофуранового $[2-B_{10}H_9O(CH_2)_4]^-$ и 1,4-диоксанового $[2-B_{10}H_9O(CH_2CH_2)_2O]^-$ с метиловыми эфирами *орто*-, *мета*- и *пара*-гидроксибензойных кислот в присутствии K_2CO_3 приводит к раскрытию цикла с образованием эфиров **70-75**, кислотный гидролиз которых приводит к соответствующим кислотам **76-79** [242] (Схема 80).

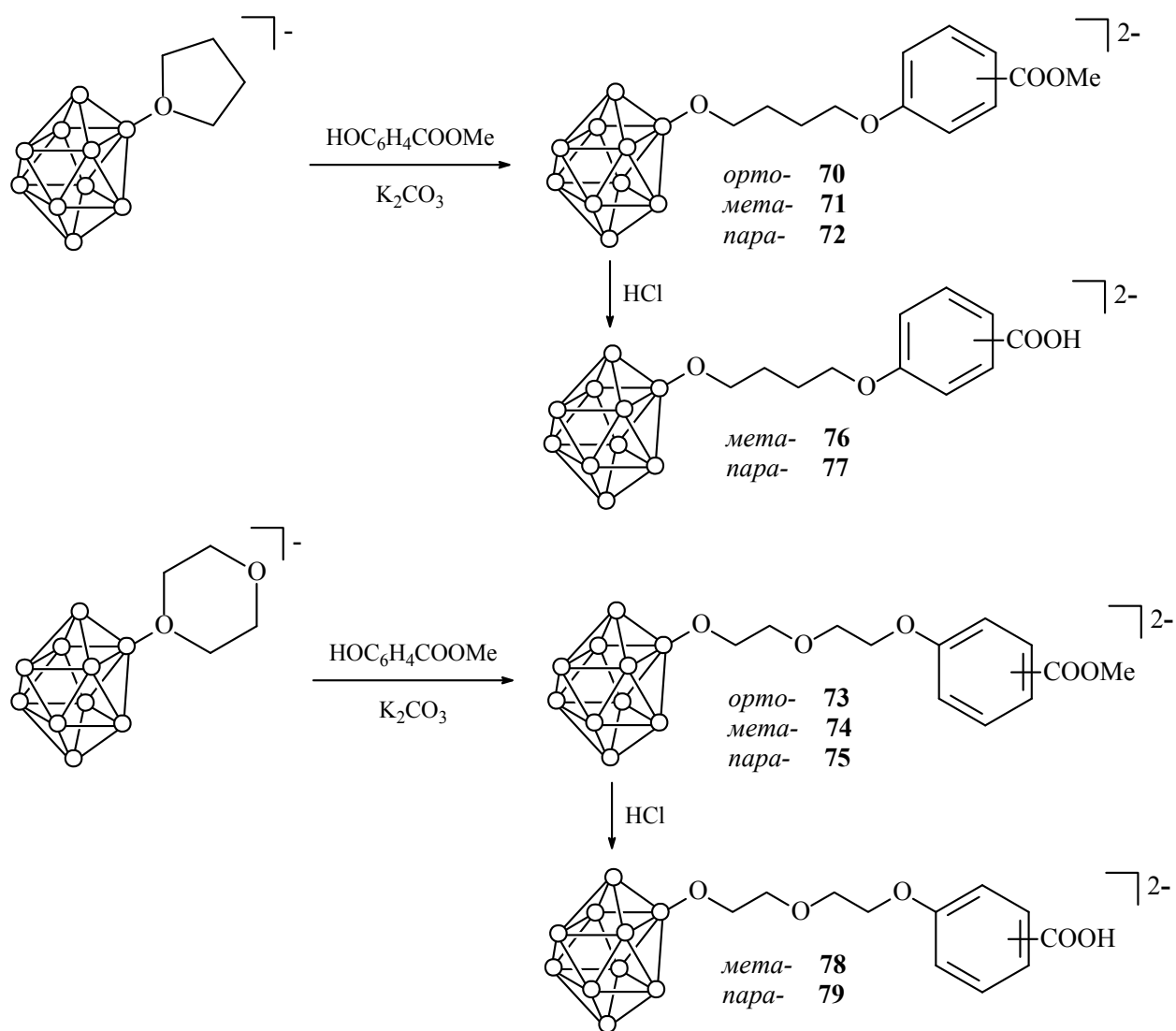


Схема 80

Анализ спектров ЯМР ^1H продуктов гидролиза выявил довольно сильное (вплоть до 0.5 м.д.) смещение в область слабого поля сигналов, отвечающих 2- и α - ($\text{B}_{10}\text{H}_9\text{-OCH}_2\text{CH}_2\text{O-}$) и β - ($2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{-OCH}_2\text{CH}_2\text{O-}$) метиленовым группам кислот **78** и **79** по сравнению с их сложными эфирами **74** и **75** (Рис. 7). Аналогичное смещение в область слабого поля сигнала α -метиленовой группы $2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{-OCH}_2\text{-}$ было обнаружено также в спектрах ЯМР ^1H кислот на основе тетрагидрофуранового производного **76** и **77**. Как было отмечено выше, сигнал при 3.0-3.1 м.д. является характеристическим для 2-алкоксипроизводных клозо-декаборатного аниона. Мы предположили, что такой значительный сдвиг метиленовой группы может быть

объяснен протонированием связанного с борным остовом атома кислорода. В случае продуктов раскрытия 1,4-диоксанового кольца экстра-протон может быть дополнительно координирован соседним атомом кислорода с образованием хелатного кольца (Рис. 8). Известно, что протонирование сложных эфиров сильными кислотами приводит к сдвигу в область слабого поля сигналов α -метиленовой группы [243].

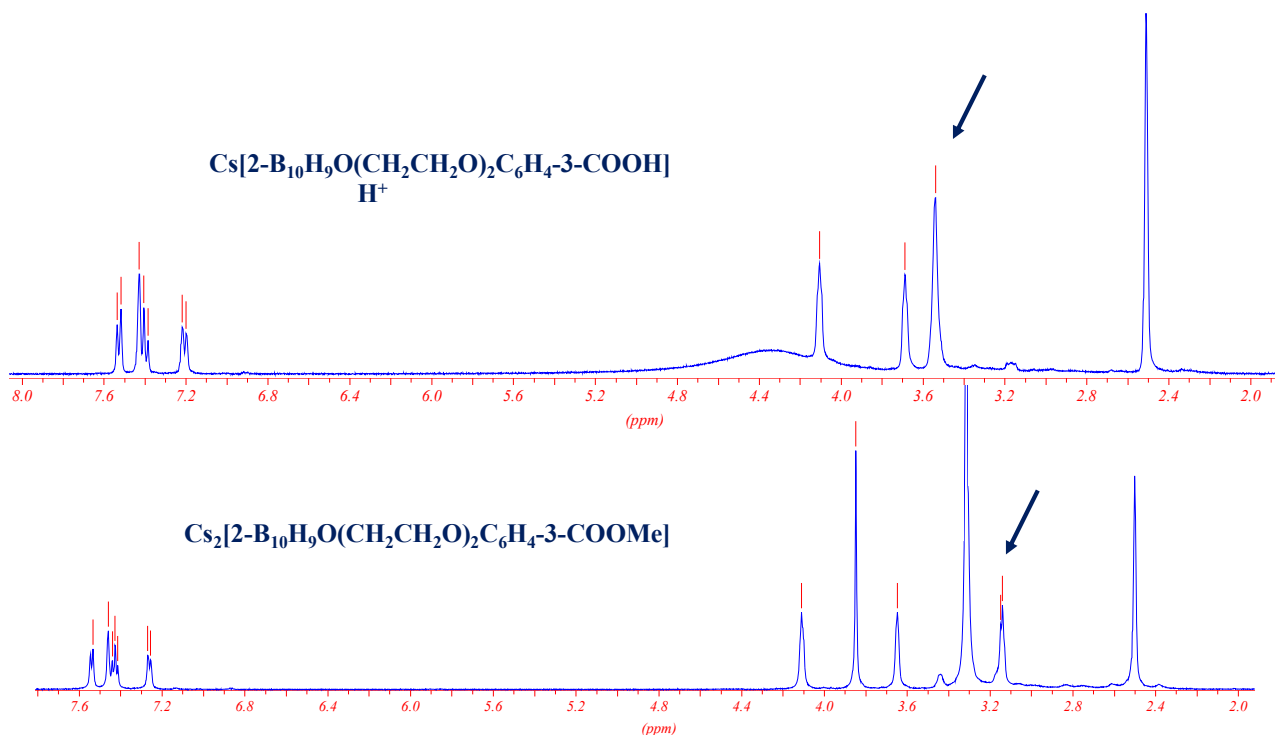


Рис. 7. Спектры ЯМР ^1H $\text{Cs}[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{O}(\text{H})(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-3-COOH}]$ и $\text{Cs}_2[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-3-COOMe}]$ в $\text{DMSO-}d_6$.

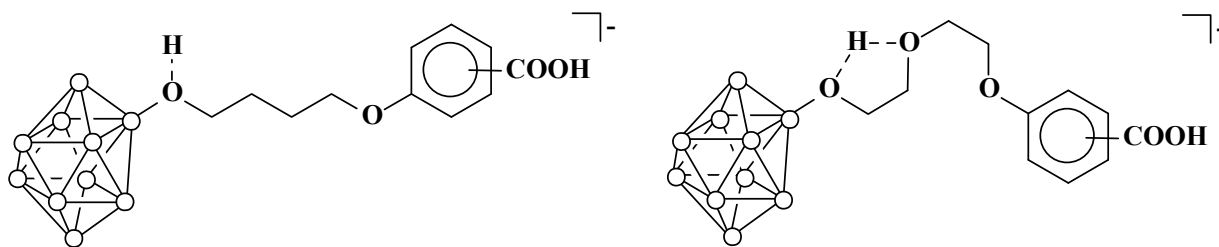


Рис. 8. Протонированные формы 2-алкоксизамещенных производных.

Образование протонированных форм было подтверждено с помощью спектроскопии ЯМР ^1H в эксперименте по протонированию метилового эфира **75** трифторуксусной кислотой, а также данными элементного анализа полученных соединений [242].

Помимо ароматических кислот, нами был получен ряд алифатических кислот на основе *клозо*-декаборатного аниона. Так, по аналогии с *клозо*-додекаборатным анионом, реакцией $(\text{Bu}_4\text{N})[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{O}(\text{CH}_2)_4]$ с цианидом натрия был получен нитрил **80**, кислотный гидролиз которого привел к соответствующей кислоте $(\text{Bu}_4\text{N})[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}]$ (**81**) [242] (Схема 81).

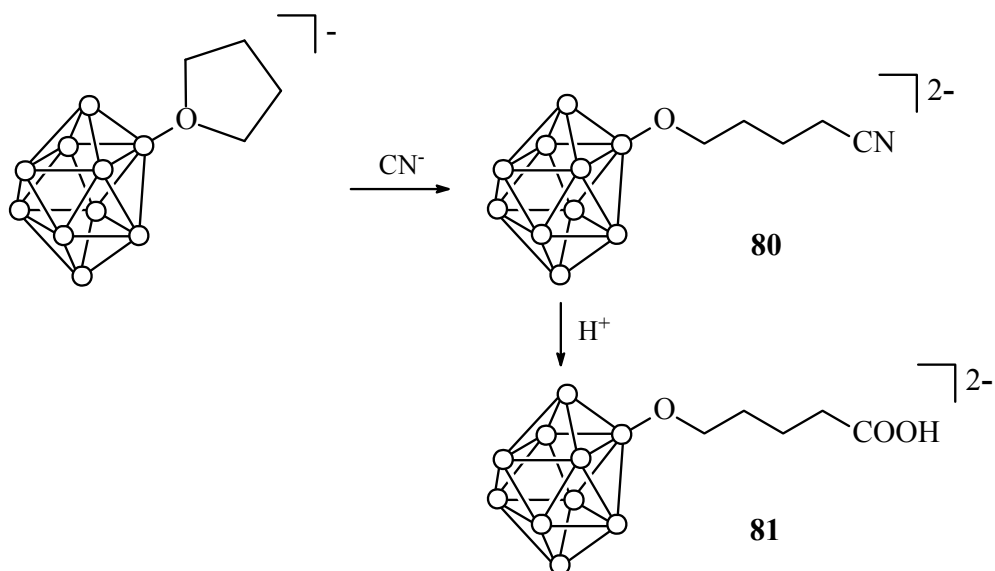


Схема 81

Известно, что проникновение различных веществ через биологические мембраны во многом зависит от их заряда. Одним из возможных путей понижения заряда производных полиэдрических гидридов бора является внедрение в спейсер атома азота, который может протонироваться с образованием внутри-молекулярной соли, что приводит к понижению суммарного заряда системы. С этой целью нами была предпринят синтез кислот раскрытием циклических

оксониевых производных *клозо*-декаборатного аниона аминогруппой этиловых эфиров глицина и γ -аминомасляной кислоты. Полученные сложные эфиры были подвергнуты кислотному гидролизу, который привел к требуемым кислотам (Схема 82).

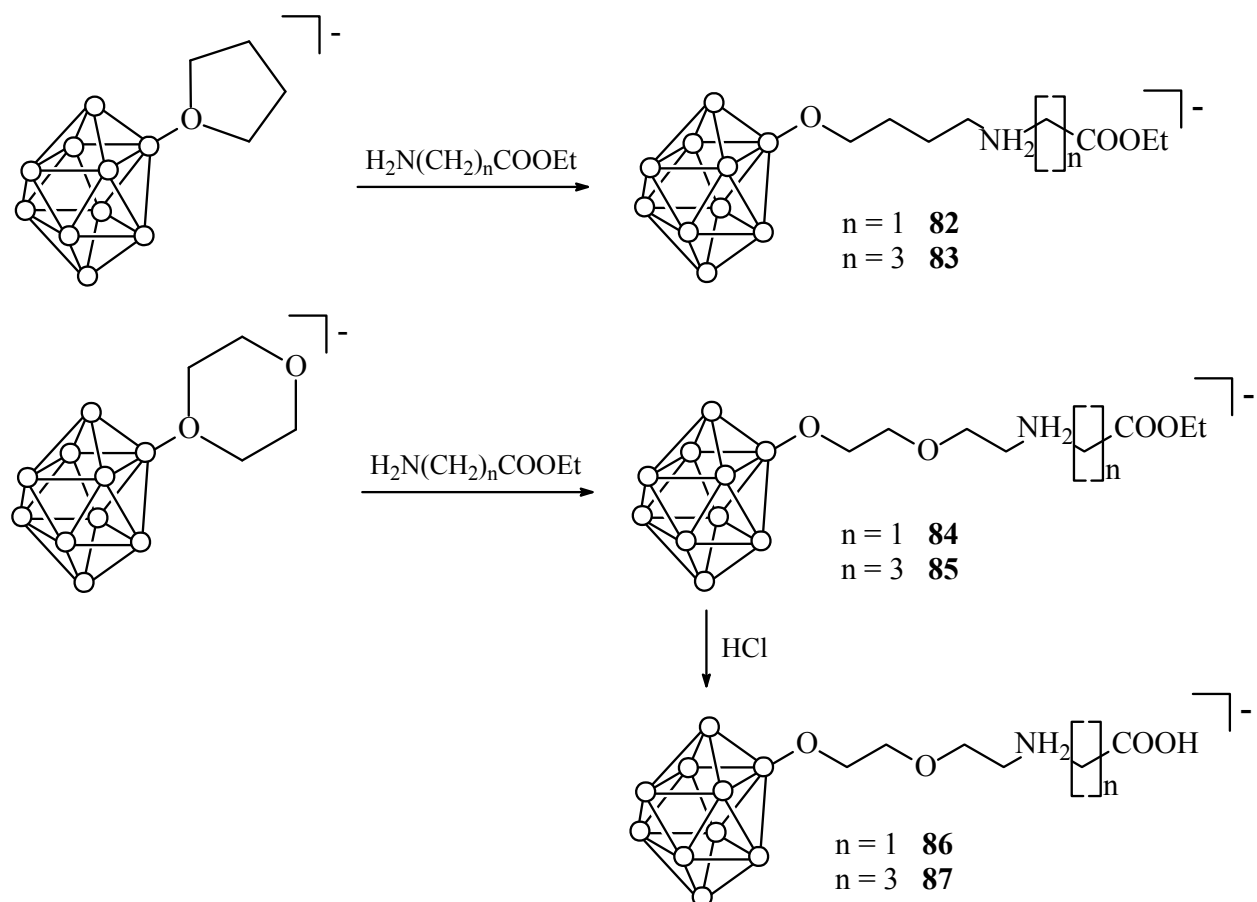


Схема 82

Описанный выше метод раскрытия циклических оксониевых производных *клозо*-декаборатного аниона фенолят-ионами был использован для синтеза бор-содержащих производных тирозина. Взаимодействие $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{2-B}_{10}\text{H}_9\text{O}(\text{CH}_2)_4]$ и $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{2-B}_{10}\text{H}_9\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}]$ с этиловым эфиром *N*-трифторацетил-*L*-тирозина в ацетонитриле в присутствии карбоната калия приводит к защищенным производным тирозина **88** и **89**, кислотный гидролиз которых приводит к соответствующим *O*-алкилированным тирозинам **90** и **91** [244] (Схема 83).

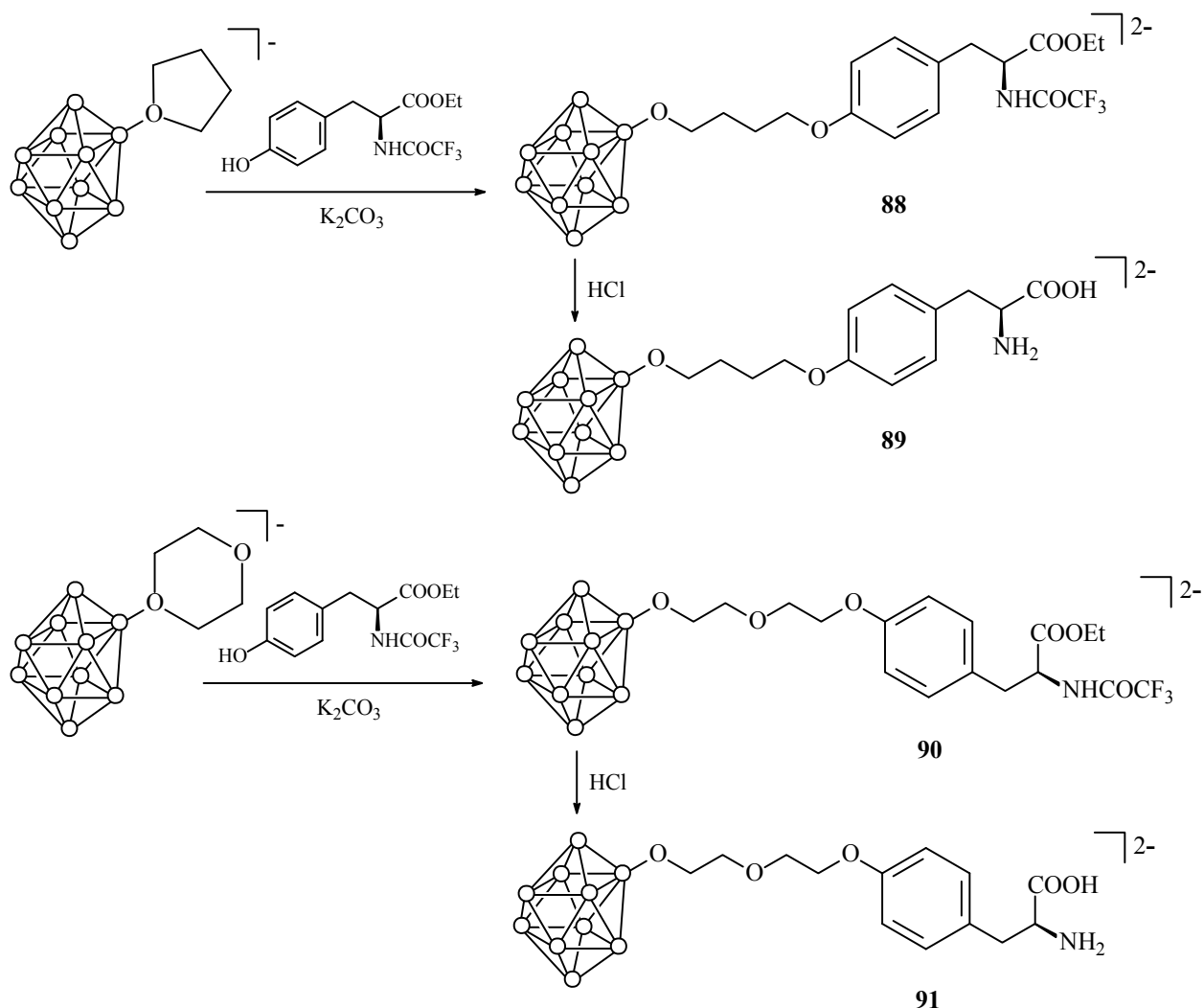


Схема 83

Бис(дикарболлид) кобальта. Аналогичный подход был использован также для синтеза различных функциональных производных бис(дикарболлид) кобальта. Ряд функциональных производных бис(дикарболлид) кобальта был получен по аналогии с *клозо*-додекаборатным анионом взаимодействием 1,4-диоксанового производного $[8-O(CH_2CH_2)_2O-3,3'-Co(1,2-C_2B_9H_{10})(1',2'-C_2B_9H_{11})]$ с нуклеофилами, являющимися синтетическими эквивалентами функциональных групп, такими как фталимид и диэтилацетамидомалонат калия. Кипячение фталимидного производного **92** с гидразин гидратом в этаноле привело к

получению соответствующего амина **94**, а кислотный гидролиз с декарбоксилированием диэтиламиномалоната **93** дали аминокислоту **95** [245] (Схема 85).

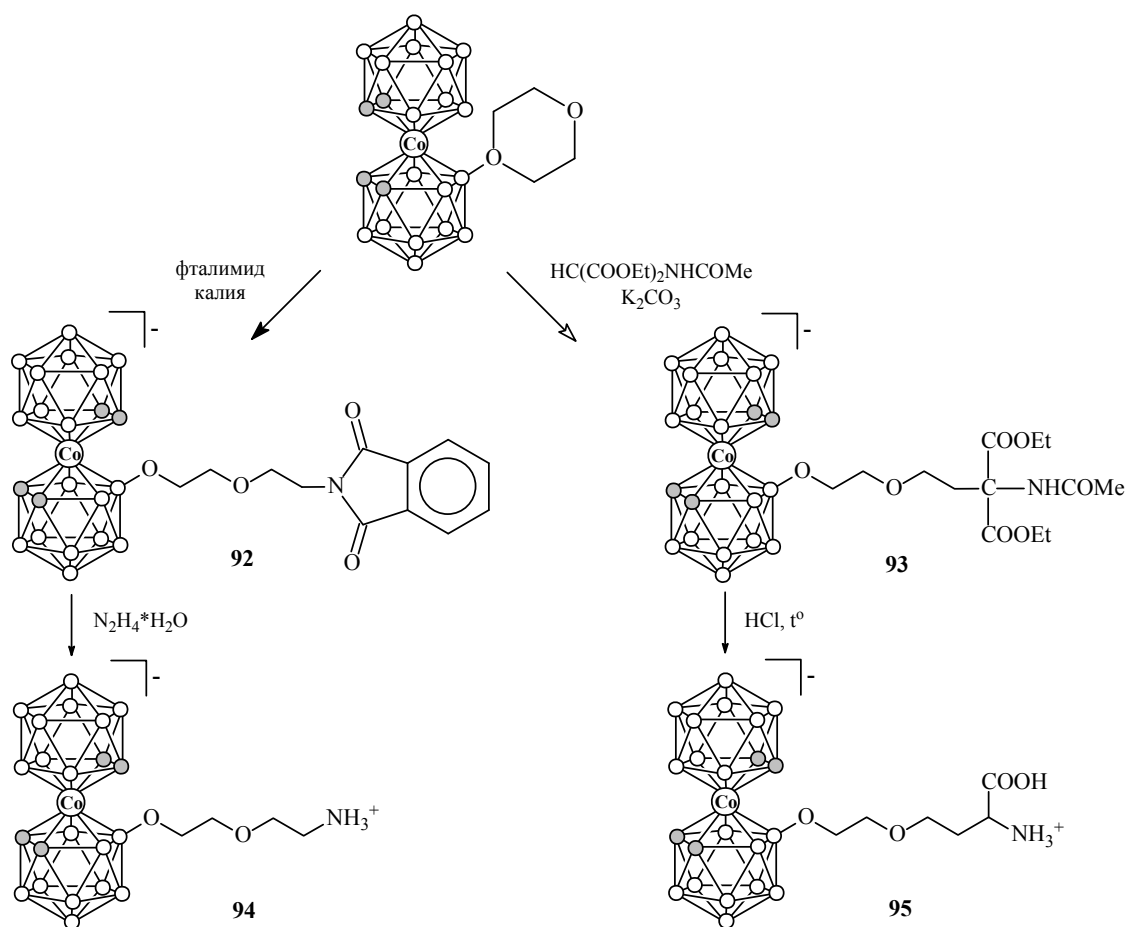
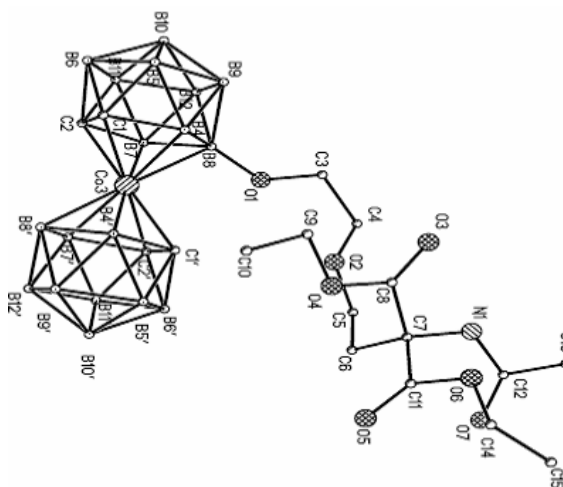


Схема 84



Раскрытие 1,4-диоксанового производного цианид-ионом приводит к образованию нитрила **96**, щелочной гидролиз которого приводит к отщеплению акрилонитрила и укорочению боковой цепи с образованием спирта [8-НОСН₂СН₂О-3,3'-Co(1,2-C₂B₉H₁₀)(1',2'-C₂B₉H₁₁)]⁻ (**97**) [245] (Схема 85). Эта реакция может быть использована для синтеза производных с укороченным спейсером между борным остовом и функциональной группой.

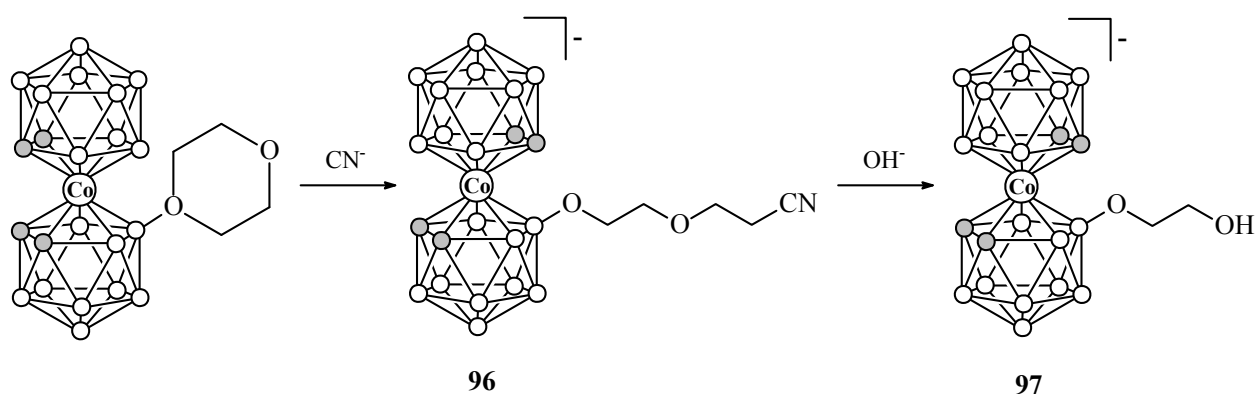


Схема 85

Для синтеза кислоты на основе бис(дикарболлид) кобальта была использована реакция 1,4-диоксанового производного с *пара*-гидроксибензойной кислотой в присутствии карбоната калия [246] (Схема 86).

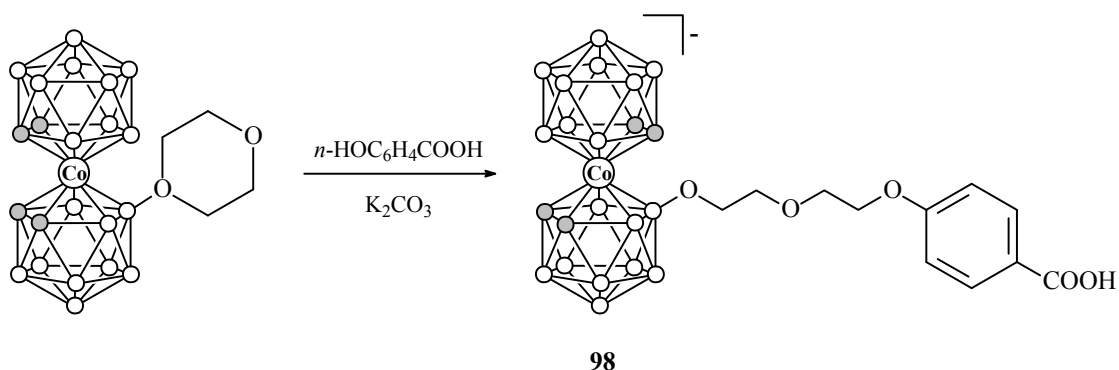


Схема 86

Кислота **98** была использована для получения конъюгата с циклоимидом бактериохлорина *p* (совместно с Кафедрой химия и технологии биологически активных соединений МИТХТ) [246] (Схема 87).

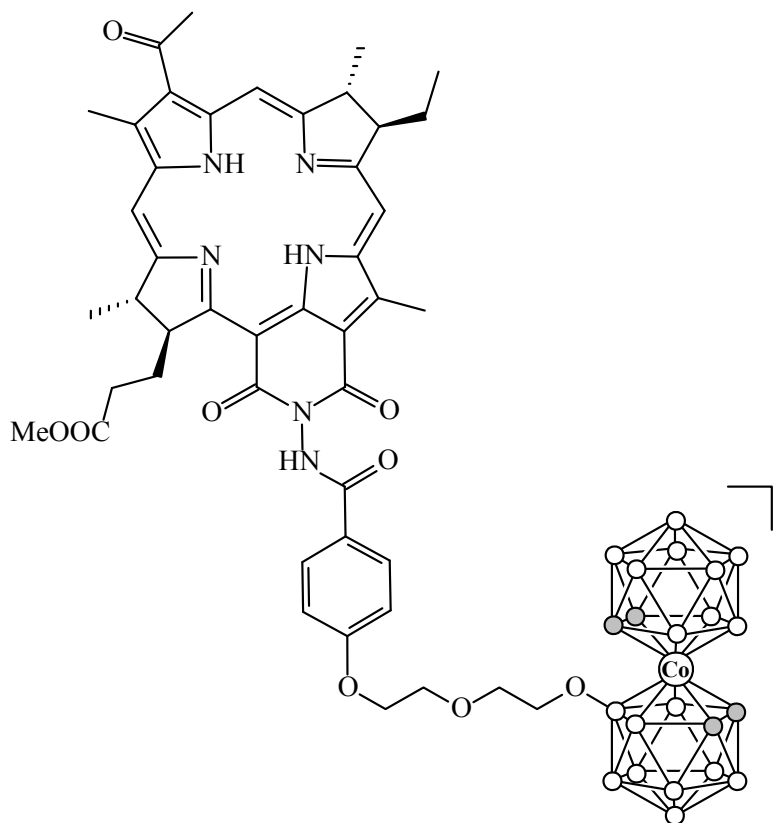


Схема 87

Аналогичный подход был использован для получения тирозина на основе бис(дикарболлид) кобальта. Реакция 1,4-диоксанового производного с этиловым эфиром *N*-трифторацетил-*L*-тирозина дала защищенную аминокислоту **99**, однако удобные условия для снятия защиты подобрать не удалось. Использование в качестве исходного аминокислотного фрагмента (4*S*)-3-*трет*-бутоксикарбонил-4-(4-гидроксibenзил)-5-оксазолидинона приводит к соединению **100**, которое было успешно гидролизовано до соответствующего *O*-алкилированного тирозина **101** с суммарным выходом 81 % [247] (Схема 88).

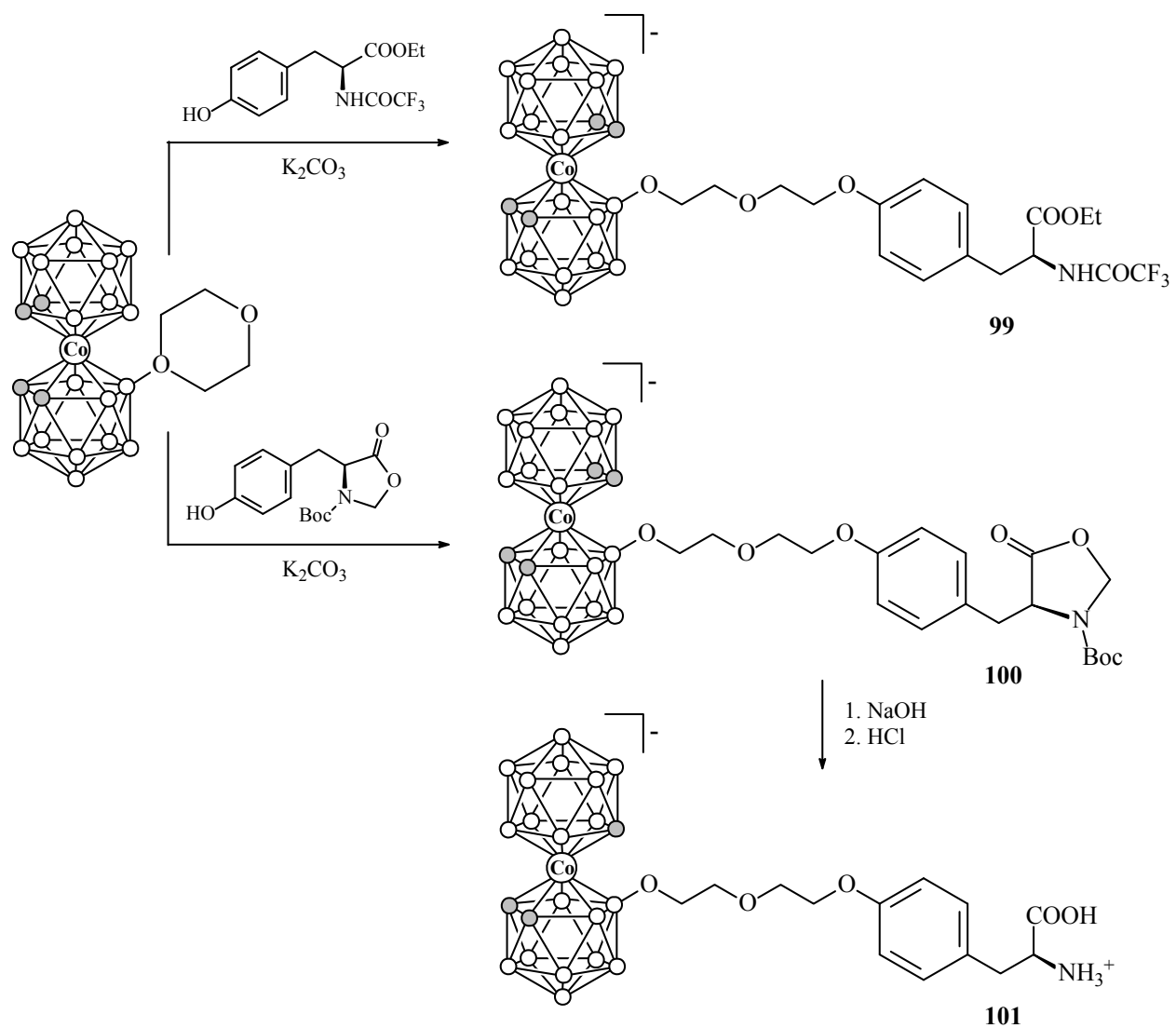


Схема 88

Аналогичная реакция с этиловым эфиром *N*-Boc-*L*-серина приводит к защищенной аминокислоте **102** с выходом 18 % [247] (Схема 89).

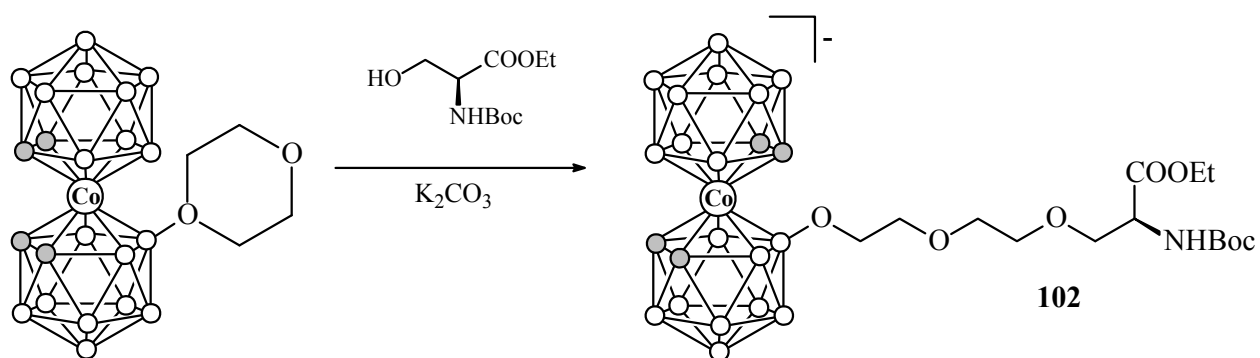


Схема 89

Взаимодействием 1,4-диоксанового производного бис(дикарболлид) кобальта с пиридином, триэтиламином и α,ω -диаминоалканами были получены соответствующие аммониевые производные **103-107** [245, 248] (Схема 90).

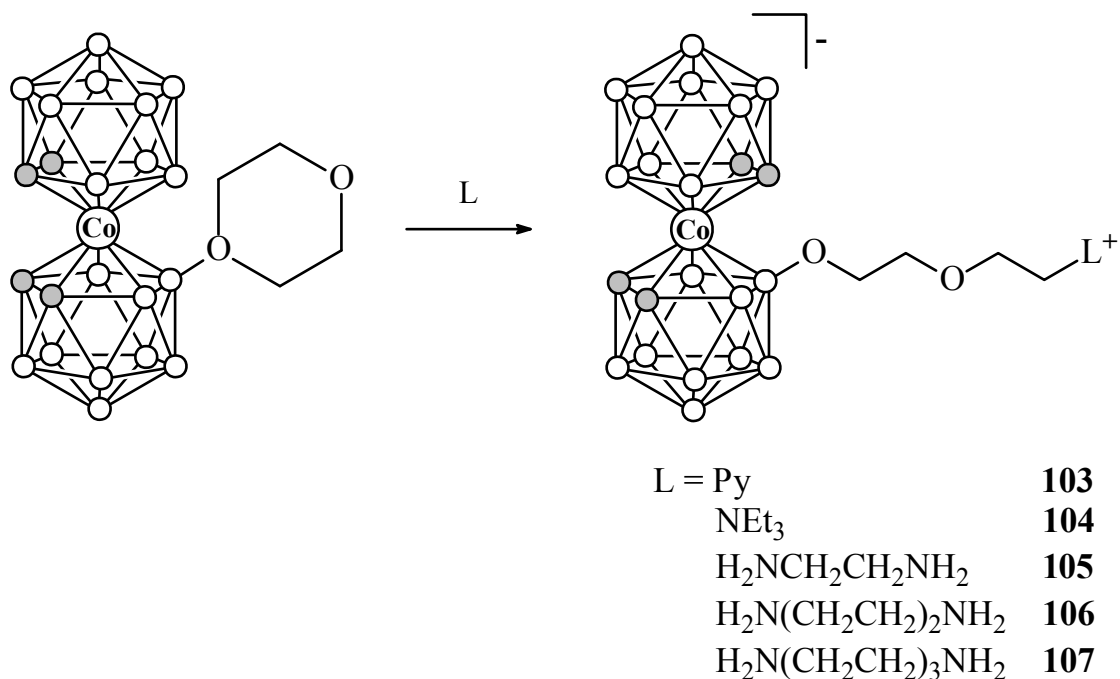


Схема 90

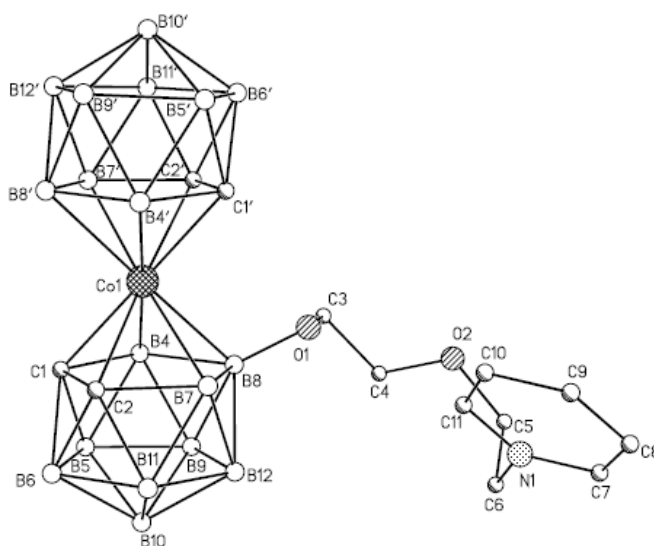


Рис. 11. Кристаллическая структура
[8- $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2$ -3,3'- $\text{Co}(1,2\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10})(1',2'\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})$] (**103**).

Раскрытие 1,4-диоксанового производного аминами было использовано для получения ряда борсодержащих конъюгатов хлорина e_6 , демонстрирующих быстрое и эффективное проникновение в клетки аденокарциномы легких человека A549 и способные доставлять более 10^9 атомов бора на клетку опухоли, что делает их перспективными мультифункциональными агентами для бор-нейтронозахватной терапии, фотодинамической терапии и флуоресцентной диагностики рака (совместно с Кафедрой химия и технологии биологически активных соединений МИТХТ и Лабораторией оптической микроскопии и спектроскопии молекул ИБХ РАН) [248-250] (Схема 91).

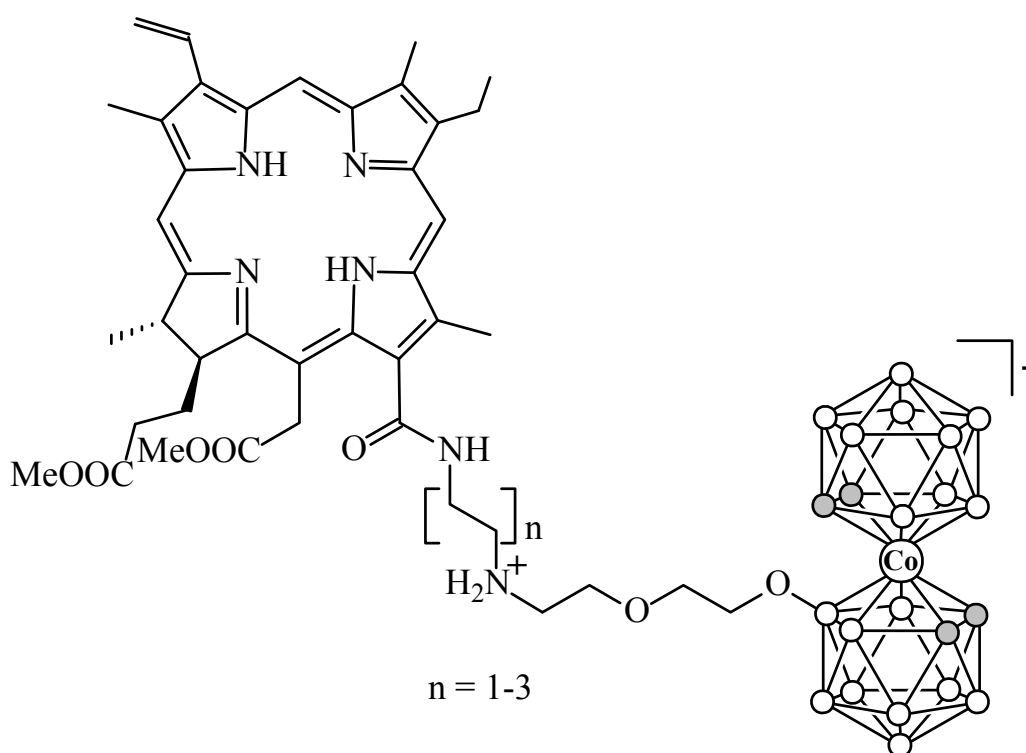


Схема 91

Одной из областей использования производных бис(дикарболлид) кобальта является переработка высокоактивных отходов, образующихся при радиохимической переработке облученного ядерного топлива. Поэтому представляло интерес получение производных с заместителями, содержащими фрагменты

олигоэтиленгликольной цепи, которые способны участвовать в координации щелочных и щелочноземельных металлов. Реакцией 1,4-диоксанового производного с алкоголями $\text{RO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{Na}$ ($n = 0, 1$; $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$) были получены соответствующие производные **108-111** [203] (Схема 92).

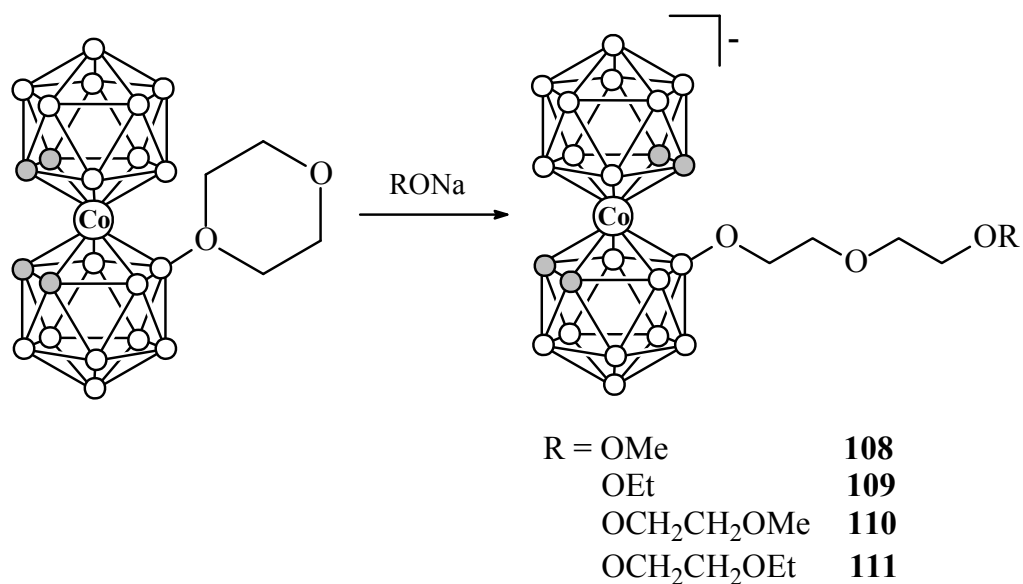


Схема 92

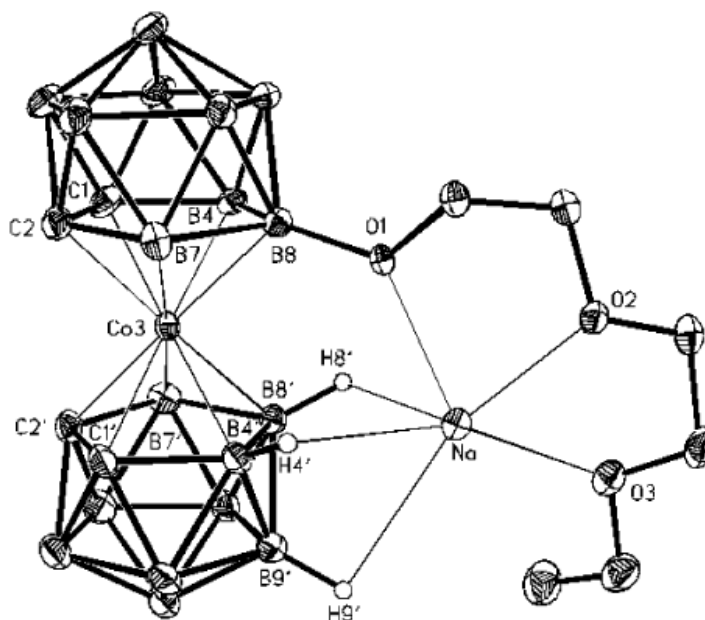


Рис. 12. Кристаллическая структура $\text{Na}[8\text{-EtO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{-}3,3'\text{-Co}(1,2\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10})(1',2'\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})]$ (**109**).

Структура **109** была установлена методом рентгеноструктурного анализа (Рис. 12) [203]. Ее особенностью является координация иона натрия атомами кислорода олигоэтиленгликолевого заместителя в одном из дикарболидных лигандов и ВН группами второго дикарболидного лиганда. Это приводит к развороту дикарболидных лигандов с образованием *цисоидной* конформации, в отличие от *трансоидной* конформации в соединениях **93** и **103**, не содержащих иона щелочного металла. Анализ литературных данных показывает, что *цисоидная* конформация бис(дикарболид) аниона характерна и для других производных с олигоэтиленгликолевым заместителем и В-О...М⁺...Н-В взаимодействием анион-катион [185,251,252], тогда как при отсутствии такого взаимодействия реализуется *трансоидная* конформация [253-255]. Согласно теоретическим расчетам, различие в энергии вращательных конформеров бис(дикарболид) кобальта составляет приблизительно 10-12 кДж/Моль [256]. Таким образом, энергия взаимодействия катиона щелочного металла с ВН группами дикарболидного лиганда должна превышать 12 кДж/Моль.

Обнаружено, что соединение **109** проявляет ярко выраженные антимикробные свойства по отношению широкому диапазону как грам-положительных, так и грам-отрицательных патогенных бактерий, включая устойчивые к метациклину штаммы *Staphylococcus aureus*, а также мультиустойчивые штаммы *Pseudomonas aeruginosa* и *Candida spp.* [257].

Независимо и одновременно с нашими работами по использованию циклических оксониевых производных для синтеза функциональных производных бис(дикарболид) кобальта аналогичные работы были начаты в Институте неорганической химии Чешской Академии наук, а затем в ряде других исследовательских центров. При этом первоначально основное внимание уделялось синтезу соединений для переработки высокоактивных отходов

переработки ядерного топлива [251,253,254,258-263]. Помимо этого большой интерес представляют работы по синтезу борсодержащих нуклеозидов [236,237,264-267], порфиринов и фталоцианинов [233,248,255,268-274], ингибиторов ВИЧ протеазы [275-277], а также дендримеров различных типов [252,278-280].

7,8-Дикарба-нидо-ундекаборат-анион. Ряд функциональных производных был получен раскрытием циклических оксониевых производных 7,8-дикарба-нидо-ундекаборатного аниона (*нидо*-карборана). Раскрытием тетрагидрофуранового и 1,4-диоксанового производных гидроксибензойными кислотами в присутствии карбоната калия получены соответствующие кислоты **112-117** [197] (Схема 93).

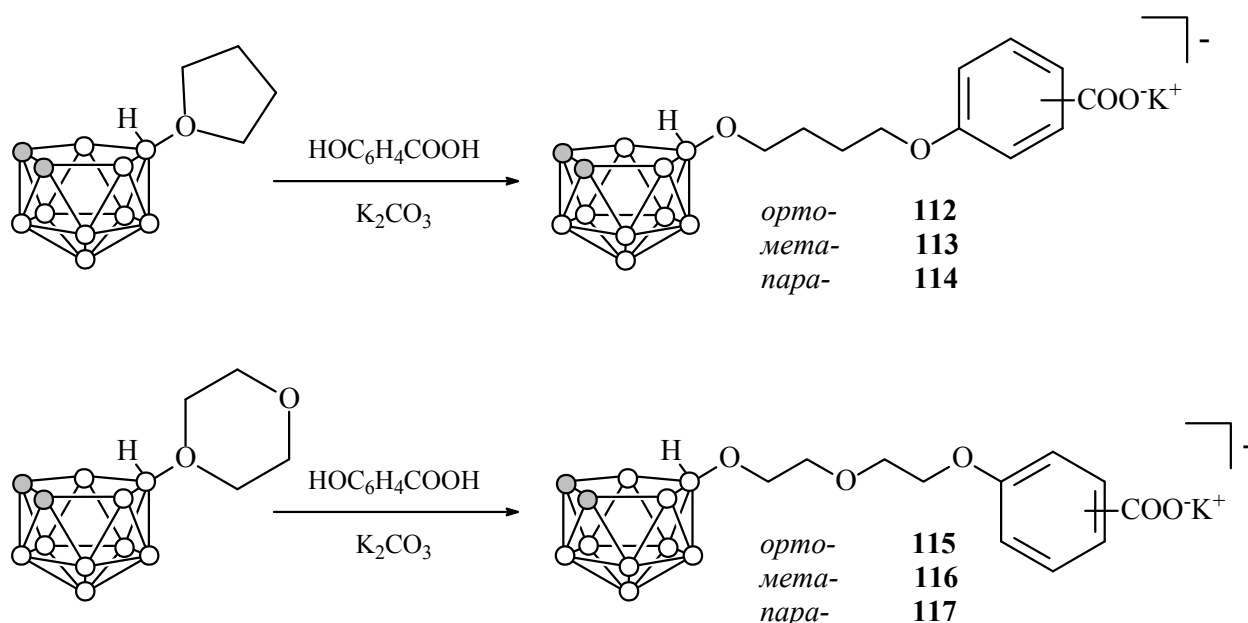


Схема 93

В связи с растущим интересом к использованию производных *нидо*-карборана в качестве носителей радиогалогенной метки для радиоизотопной диагностики и терапии нами были изучены реакции иодирования и бромирования полученных кислот. Галогенирование 7,8-дикарба-нидо-ундекаборатного аниона

приводит к замещению при ближайших к атомам углерода атомах бора открытой пентагональной грани с образованием моно- и дигалогенпроизводных $[9\text{-X-}7,8\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11}]^-$ и $[9,11\text{-X}_2\text{-}7,8\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10}]^-$ [75-78]. Однако, поскольку молекула C-замещенного *орто*-карборана, $1\text{-R-}o\text{-}1,2\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{11}$ является прохиральной, то удаление одного из остовных атомов бора приводит к образованию энантиомерной смеси *нидо*-карборанов, последующее галогенирование которой приводит к смеси диастериомеров (Схема 94).

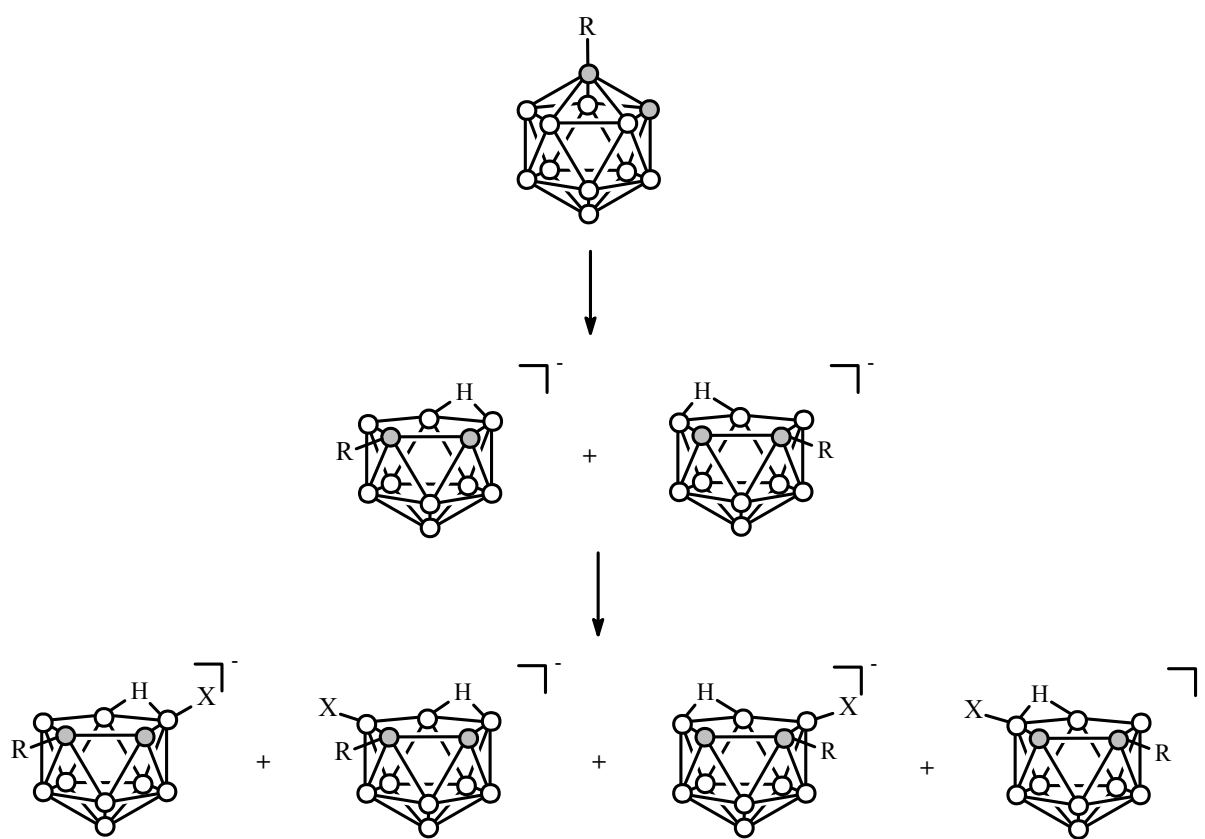


Схема 94

Галогенирование симметрично замещенных производных *нидо*-карборанов $[10\text{-RO-}7,8\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11}]^-$ представляет особый интерес, поскольку оно не может приводить к образованию смеси изомеров положения. Нами было обнаружено, что реакция 10-алкоксипроизводных с иодом в нейтральной среде приводит к

окислению карборанового остова до борной кислоты. Поэтому дальнейшее галоидирование проводили при подкислении трифторуксусной кислотой. Реакция с 1 экв. иода в кислом метаноле при 0 °С приводит к образованию моноиодпроизводных **118** и **119**, а использование избытка галогена приводит к соответствующим диiod- и дибром-производным **120-123** (Схема 95). К сожалению, синтезированные галогенпроизводные оказались малоустойчивыми и медленно разлагаются в растворе и при хранении на воздухе [280].

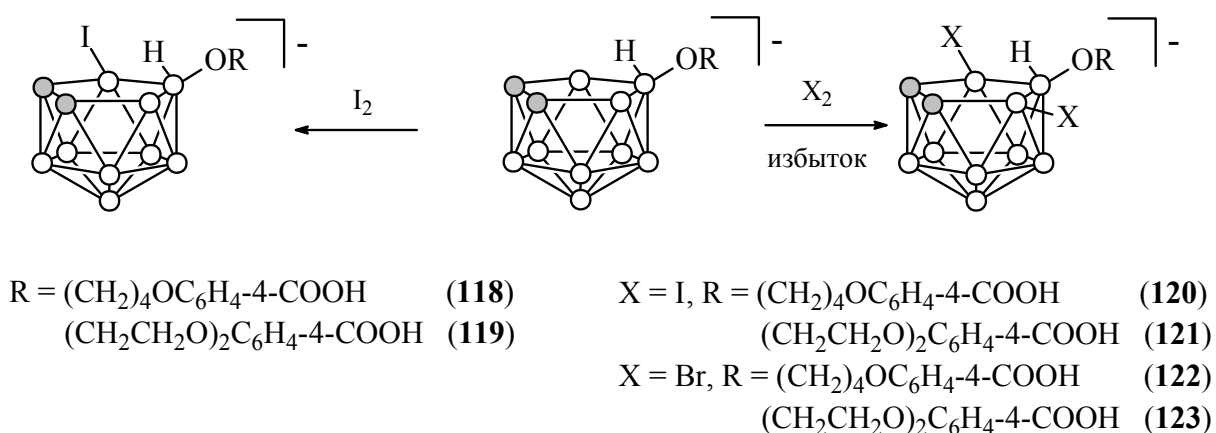


Схема 95

Введение одного атома йода приводит к исчезновению плоскости симметрии молекулы. Поэтому вместо шести сигналов в спектрах ЯМР ^{11}B исходных соединений в спектрах йодпроизводных **118** и **119** наблюдается девять сигналов, отвечающих каждому из девяти неэквивалентных атомов бора. В спектрах ЯМР ^1H введение заместителя приводит к расщеплению сигнала CH протонов карборанового ядра на два сигнала, отвечающих неэквивалентным атомам углерода.

При введении двух атомов галогена общая симметрия молекулы сохраняется, однако в спектрах ЯМР ^1H дигалогенпроизводных **120-123** сигналы α -метиленовой группы расщепляются на две составляющих, что может быть

вызвано затрудненным вращением алкоксизаместителя в присутствии атомов галогена в соседних положениях.

Полученные галогенпроизводные были выделены в виде калиевых солей, хорошо растворимых в воде, однако, в отличие от описанных ранее галогенпроизводных *нидо*-карборана, они малоустойчивы и медленно разлагаются в растворе и при хранении на воздухе. Таким образом, низкая окислительная устойчивость 10-алкоксипроизводных и малоустойчивость образующихся галогенпроизводных препятствуют их использованию в качестве носителей радиогалогенной метки для радионуклидной диагностики и терапии рака.

Как и в случае *клозо*-додекаборатного аниона, взаимодействие тетрагидрофуранового и 1,4-диоксанового производных *нидо*-карборана [10-(CH₂)₄O-7,8-C₂B₉H₁₁] и [10-O(CH₂CH₂)₂O-7,8-C₂B₉H₁₁] с азидом натрия приводит к соответствующим азидам **124** и **125** [197] (Схема 96).

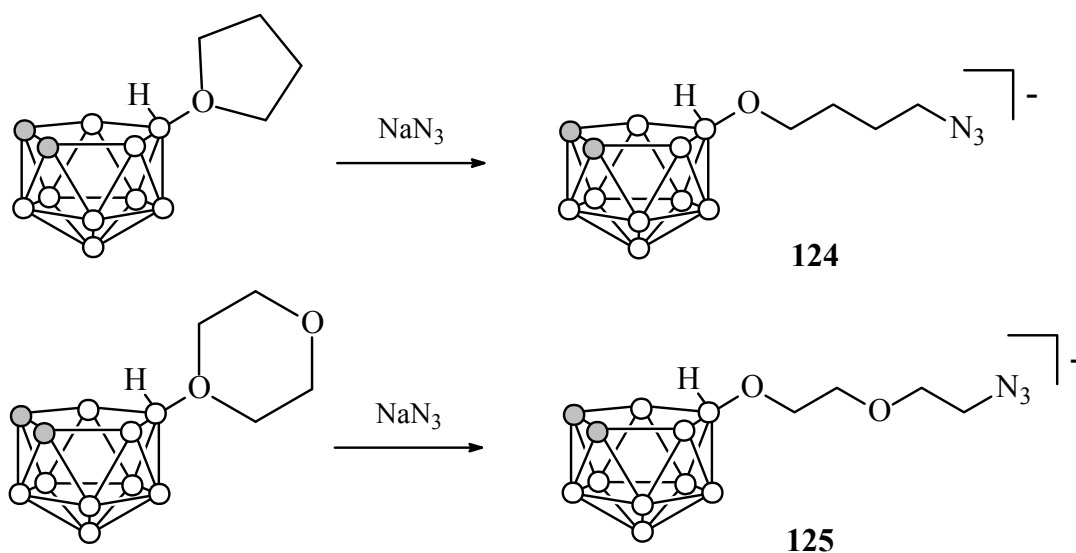


Схема 96

Отдельный интерес представляет реакция 1,4-диоксанового производного с диметилсульфидом: обработка образующегося при раскрытии оксониевого цикла сульфониевого производного **126** *трет*-бутилатом калия приводит к укорочению боковой цепи с образованием спирта **127**, который может быть использован для синтеза производных с меньшей длиной спейсера между борным остовом и концевой функциональной группой (Схема 97).

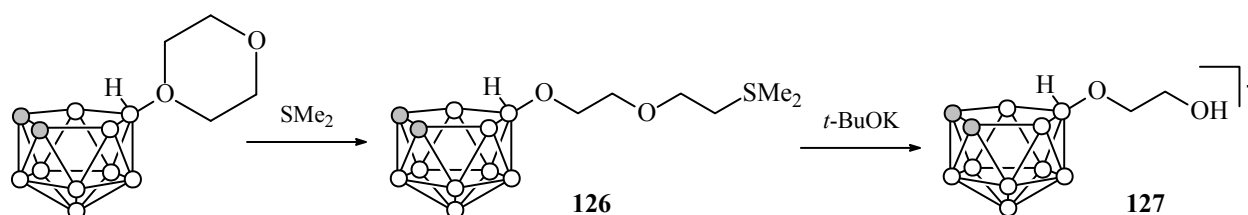


Схема 97

Поскольку различные производные бис(дикарболлид) кобальта используются и активно изучаются как компоненты экстракционных смесей для утилизации высокоактивных отходов, образующихся при радиохимической переработке облученного ядерного топлива, нам было интересно синтезировать поданды на основе *нидо*-карборанов, которые могут быть использованы для сборки эфиров краун-6 и их аналогов на основе бис(дикарболлидов) переходных металлов. Раскрытие оксониевого цикла в 1,4-диоксановом производном 7,8-дикарба-нидо-ундекаборатного аниона различными кислородными и серными 1,2-динуклеофилами должно приводить к соответствующим подандам, а их замыкание при внедрении атома переходного металла между двумя карборановыми лигандами – к краун-эфирам на основе металлокарборанов (Схема 98).

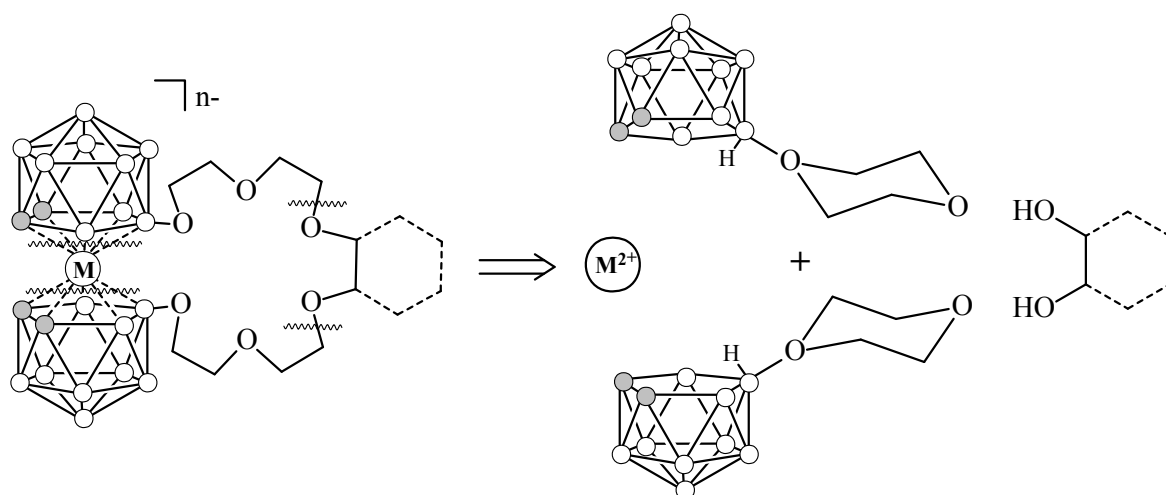


Схема 98

С этой целью нами были изучены реакции 1,4-диоксанового производного [10-O(CH₂CH₂)₂O-7,8-C₂B₉H₁₁] с рядом O,O'- и S,S'-динуклеофилов. Так, его реакция с пирокатехином в присутствии карбоната калия привела к соответствующему поданду **128** с выходом 98 % [281] (Схема 99).

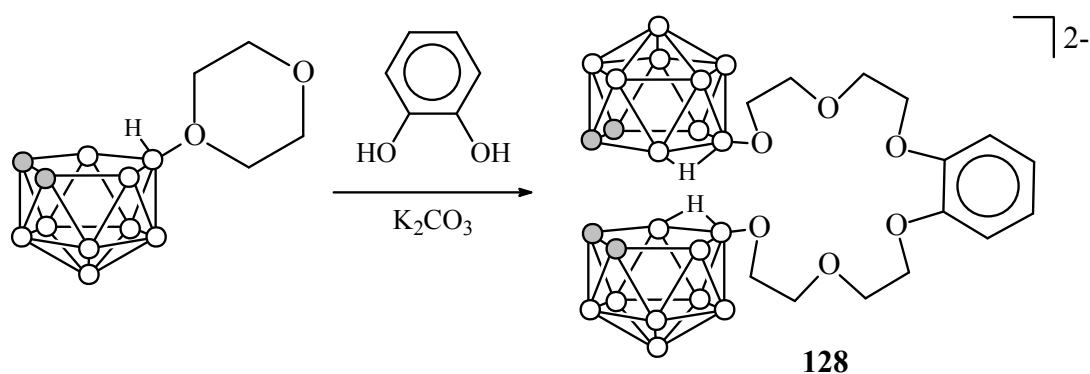


Схема 99

Аналогичные реакции с резорцином и гидрохиноном приводят к соответствующим дизамещенным продуктам **129** и **130** с умеренным (< 50 %) выходом, а в последнем случае был также выден продукт монозамещения **131**

(Схема 100) [281]. Предполагается, что более высокий выход поданда в случае пирокатехина может быть обусловлен темплатным эффектом иона калия.

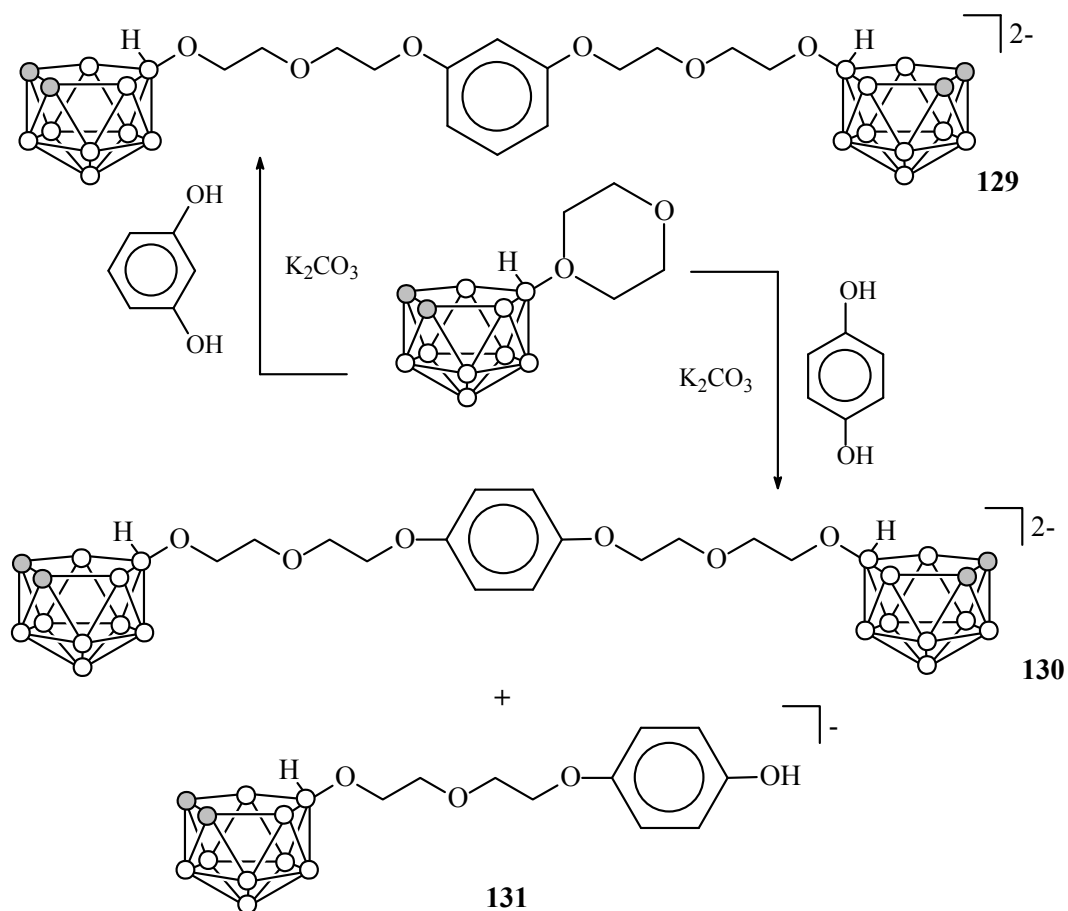


Схема 100

Реакция $[10-O(CH_2CH_2)_2O-7,8-C_2B_9H_{11}]$ с этиленгликолем в аналогичных условиях приводит к образованию продукта монозамещения **132** с умеренным выходом (Схема 101) [281].

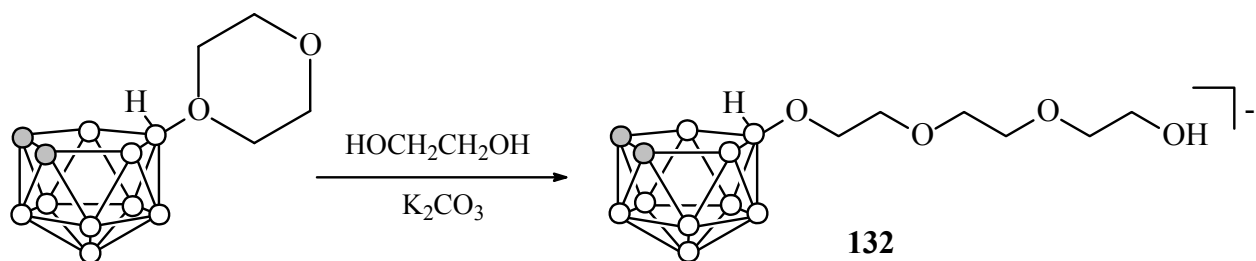


Схема 101

Аналогичный подход был использован для получения подандов, содержащих в цепи атомы серы. Реакции 1,4-диоксанового производного [10-O(CH₂CH₂)₂O-7,8-C₂B₉H₁₁] с 1,2-димеркаптоэтаном и 1,2-димеркаптобензолом в присутствии карбоната калия приводят к соответствующим подандам **133** и **134** с почти количественным выходом (Схема 102).

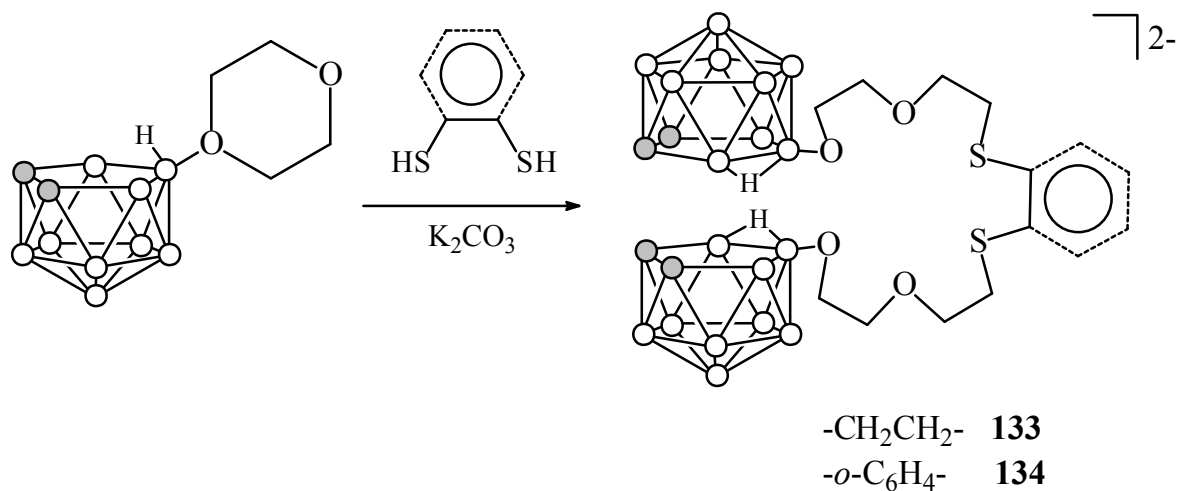


Схема 102

Еще одна пара подандов **135** и **136** была получена с использованием в качестве связующего элемента 1,2-дигидрокси- и 1,2-димеркапто-*орто*-карборанов (Схема 103).

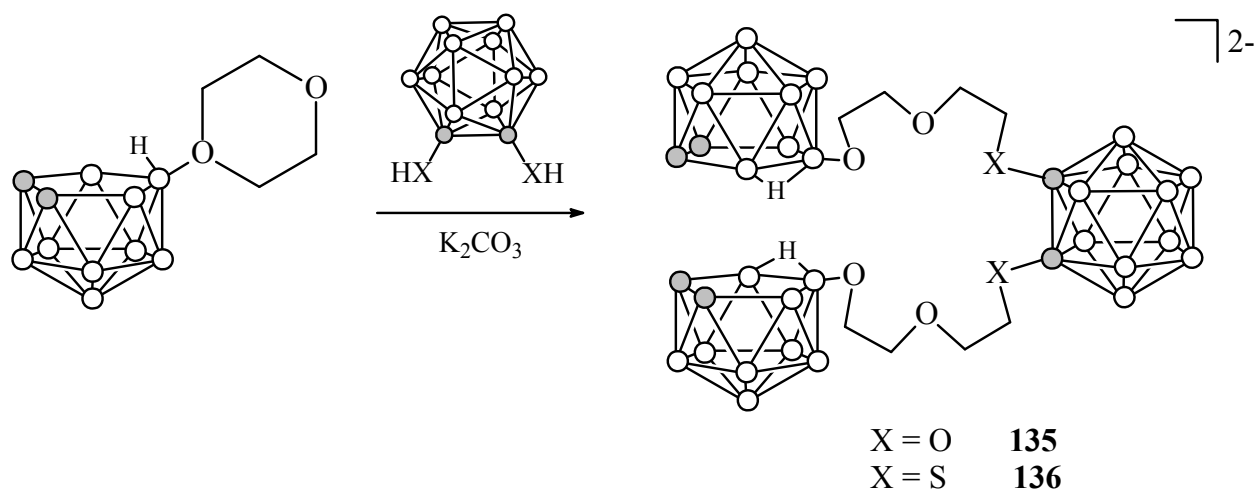


Схема 103

Реакции раскрытия 1,4-диоксанового производного 7,8-дикарба-нидо-ундекаборатного аниона могут быть использованы также и для синтеза краун-эфиров с другим размером полости. Так, для получения поданда, соответствующего эфиру краун-5, 1,4-диоксановое производное *нидо*-карборана раскрывали тиомочевинной с образованием изотиурониевой соли **137**, которую гидролизовали до тиола **138**. Реакция последнего с [10-O(CH₂CH₂)₂O-7,8-C₂B₉H₁₁] в присутствии карбоната калия привела к поданду **139** (Схема 104).

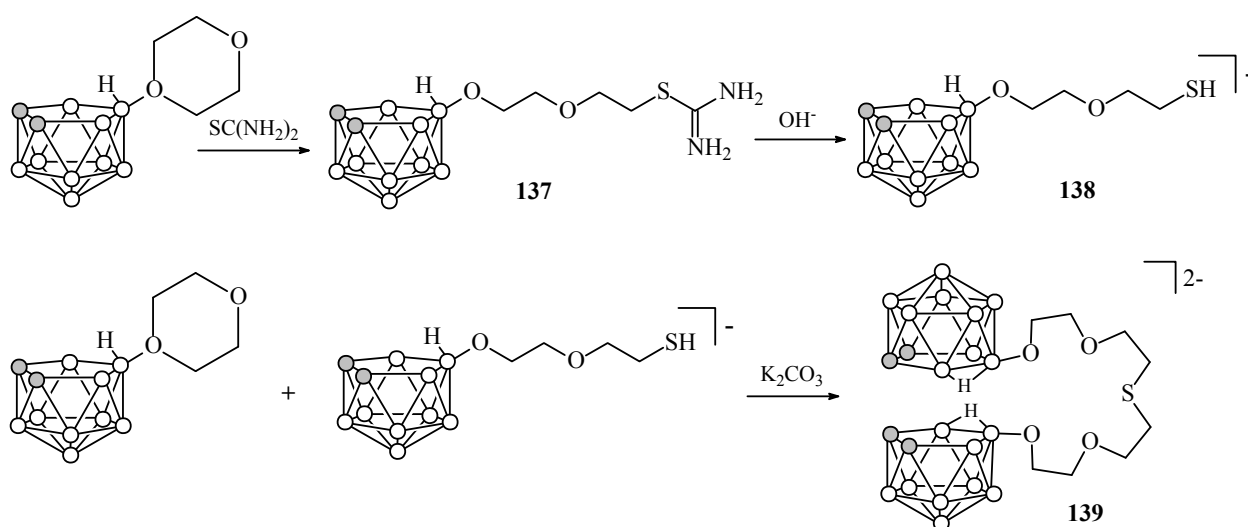


Схема 104

Серусодержащие поданды **134** и **139** были использованы для сборки тиакраун-эфиров на основе металакарборанов. Кипячение раствора хлорида кобальта, поданда и *трет*-бутилата калия в 1,2-диметоксиэтаноле приводит к соответствующим тиакраун-эфирам на основе бис(дикарболлид) кобальта **140** и **141**, образующимся с умеренным выходом (Схема 105).

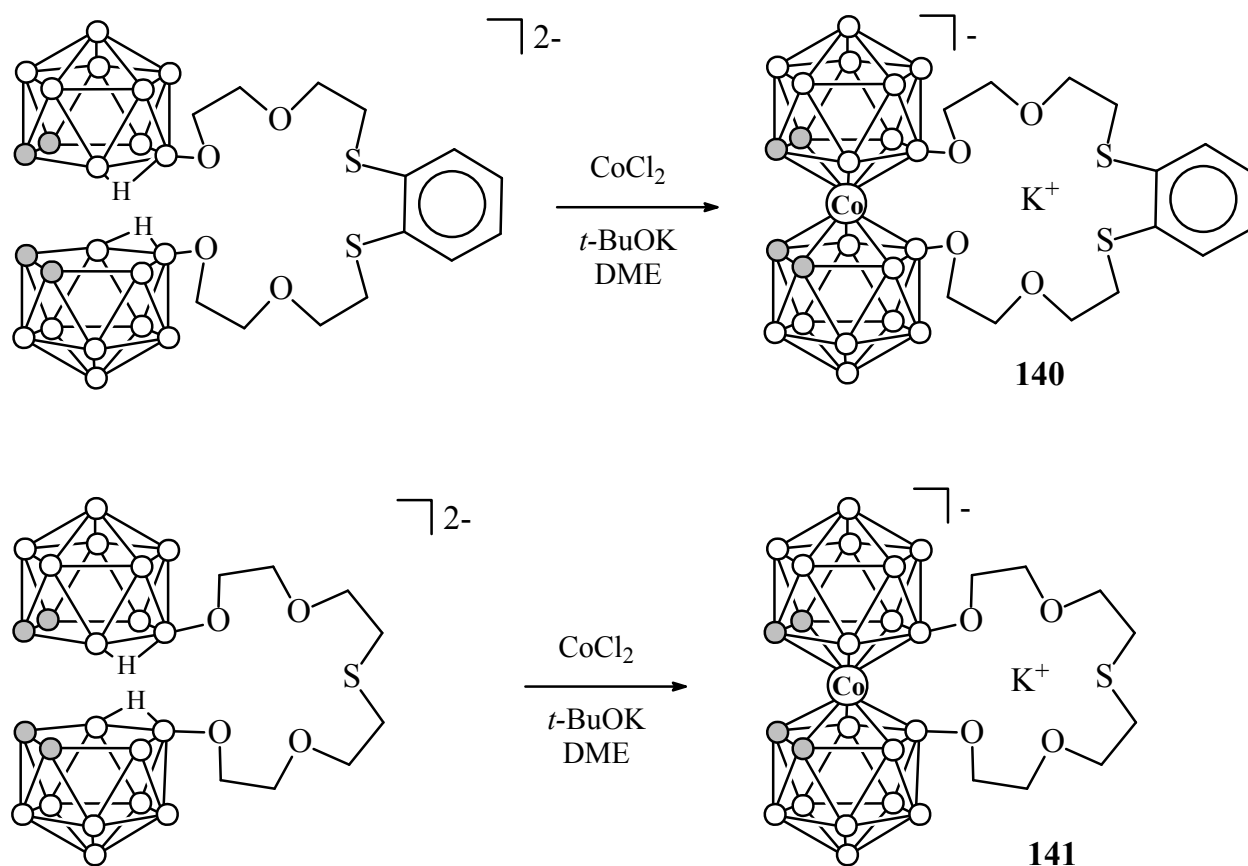


Схема 105

Таким образом, раскрытие циклических оксониевых производных полиэдрических гидридов бора представляет собой мощный синтетический инструмент, который может быть использован для синтеза разнообразных функциональных производных, присоединения борных кластеров к различным биомолекулам, а также краун-эфиров с внедренным металлокарборановым фрагментом.

Глава 5. Реакции ароматического C-H борирования. Кислотность Льюиса квази-бориниевых катионов.

Механизм электрофильно-индуцируемого нуклеофильного замещения является одним из основных механизмов замещения в полиэдрических гидридах бора. В частности, с его участием протекают описанные выше реакции получения оксониевых и нитрилиевых производных. В общем случае образующийся электрофильный центр может подвергаться атаке практически любых нуклеофилов, имеющихся в реакционной смеси, что обычно приводит к смеси продуктов, соотношение которых зависит от концентрации и нуклеофильности атакующих частиц. При этом подавляющее большинство выделенных продуктов представляют собой так называемые «заряд-компенсированные» (ониевые) соединения, выделение и очистка которых облегчается вследствие понижения или полной компенсации заряда бороводородного аниона. Поэтому изучение реакций, протекающих по механизму электрофильно-индуцируемого нуклеофильного замещения, требует уменьшения числа нуклеофилов, присутствующих в реакционной смеси и приводящих к образованию побочных продуктов. В частности, при использовании кислотного катализа для генерации электрофильного центра, это достигается выбором кислот с «ненуклеофильными» анионами (CF_3COOH , H_2SO_4 , HBF_4 и др.), однако даже в этом случае обычно наблюдается образование побочных продуктов. Поэтому идеальным вариантом является генерация электрофильного центра без участия электрофилов и кислот Льюиса, которые могут быть источником дополнительных нуклеофилов.

В качестве примера такой «идеальной системы», которая может генерировать квази-бориниевый катион B^+ (электрофильный центр) без участия

дополнительных электрофилов и кислот Льюиса нами было выбрано мостиковое иодониевое производное бис(дикарболлид) кобальта $[8,8'\text{-}\mu\text{-I-}3,3'\text{-Co(1,2-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10})_2]$ [282]. В литературе описаны его реакции с рядом оснований Льюиса ($L = \text{NH}_3$, NEt_3 , Py , $\text{N}\equiv\text{CR}$ ($R = \text{Me}$, Ph , $\text{CH}=\text{CH}_2$), SMe_2 , $\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}$) с образованием соответствующих заряд-компенсированных производных [282-284]. Мы предположили, что в данном случае генерация квази-бориниевого катиона происходит при обратимом раскрытии иодониевого мостика (Схема 106).

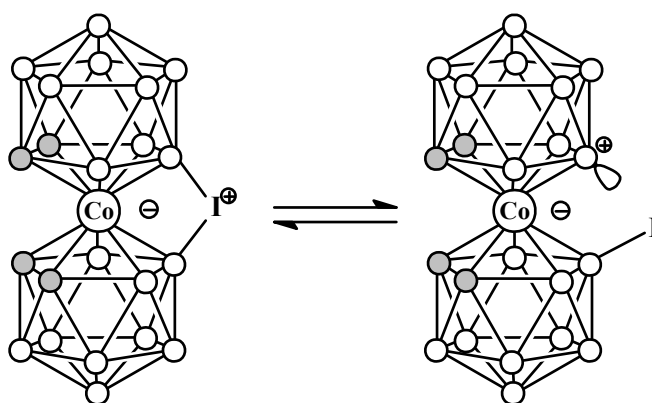


Схема 106

Нами были исследованы реакции иодониевого производного $[8,8'\text{-}\mu\text{-I-}3,3'\text{-Co(1,2-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10})_2]$ с различными основаниями Льюиса в ароматических растворителях. Первоначальный выбор растворителя диктовался двумя факторами: 1) невозможностью использовать эфирные и нитрильные растворители, с которыми иодониевое производное реагирует с образованием оксониевых и нитрилиевых производных, соответственно, и 2) известной растворимостью и устойчивостью его в бензоле, что следует из условий его получения при реакции моноиодпроизводного бис(дикарболлид) кобальта с AlCl_3 в бензоле [282]. В данном случае AlCl_3 отрывает гидрид от атома бора с образованием электрофильного центра, а затем происходит внутримолекулярная

атома иода с замыканием мостика и «консервацией» электрофильного центра (Схема 107).

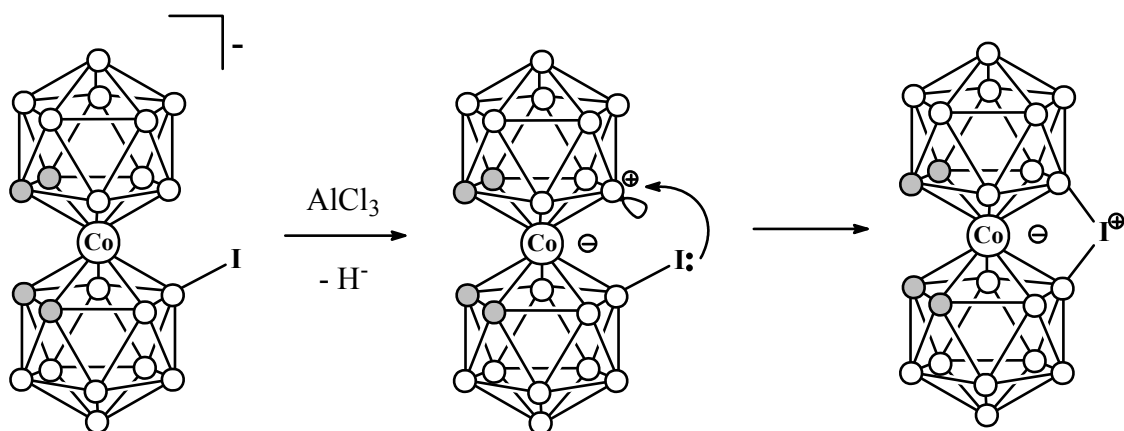


Схема 108

Взаимодействие иодониевого производного с «классическими» основаниями Льюиса (пиридином, морфолином) в бензоле приводит к образованию соответствующих заряд-компенсированных производных [285] (Схема 109).

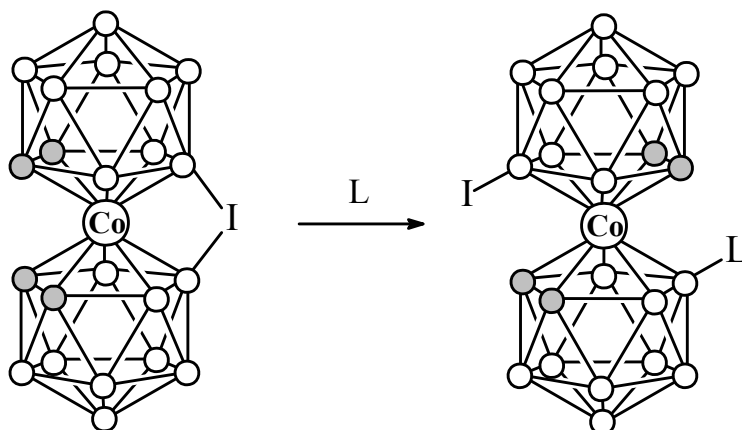


Схема 109

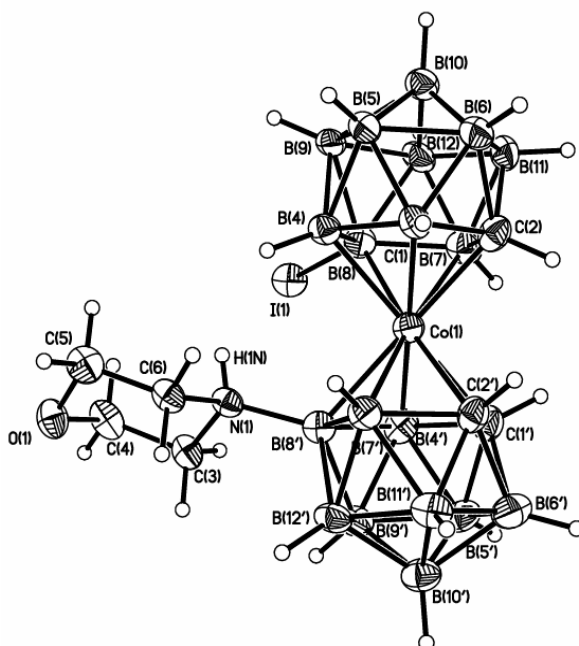
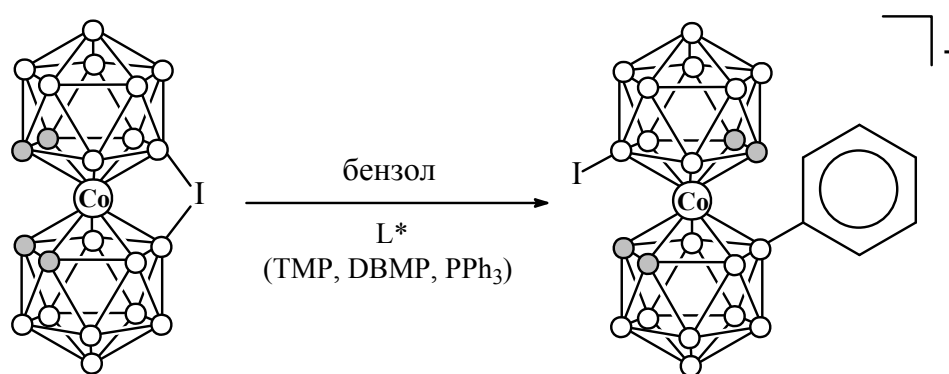


Рис. 13. Кристаллическая молекулярная структура
 $[8\text{-O}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{NH-8'-I-3,3'-Co}(1,2\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10})_2]$ (**142**).

Иначе протекает взаимодействие с пространственно-затрудненными основаниями Льюиса. Известно, что взаимодействие пространственно-затрудненных кислот и оснований Льюиса, в которых образование классического комплекса кислота-основание невозможно из-за стерических препятствий, способно приводить к активации различных малых молекул (H_2 , CO_2 , алкены, диены, алкины и др.) [286,287]. Мы обнаружили, что $[8,8'\text{-}\mu\text{-I-3,3'-Co}(1,2\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10})_2]$ при комнатной температуре не реагирует с такими пространственно-затрудненными основаниями как 2,2,6,6-тетраметилпиперидин, 2,6-ди(*трет*-бутил)-4-метилпиридин и трифенилфосфин, однако при небольшом нагревании происходит активация молекулы бензола с образованием соответствующего фенилпроизводного $[8\text{-Ph-8'-I-3,3'-Co}(1,2\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10})_2]^+$ [285] (Схема 110).



TMP = 2,2,6,6-тетрамethylпиперидин
 DBMP = 2,6-ди(*m*-бутил)-4-метилпиридин

Схема 110

Структура триметиламмониевой соли $(Me_3NH)[8-Ph-8'-I-3,3'-Co(1,2-C_2B_9H_{10})_2]$ была определена методом рентгеноструктурного анализа (Рис. 14) [285]. Дикарболлидные лиганды развернуты относительно друг друга на 178.7° , что соответствует *трансoidalной* конформации. Длина связи В-С ($1.570(4) \text{ \AA}$) практически не отличается от длины соответствующей связи в $[8-Ph-3,3'-Co(1,2-C_2B_9H_{10})(1,2-C_2B_9H_{11})]^-$ ($1.577 \text{ \AA}$) [202].

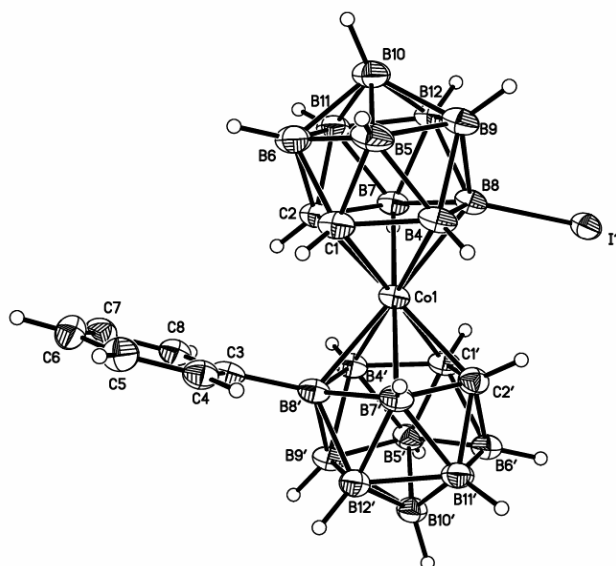


Рис. 14. Кристаллическая структура аниона $[8-Ph-8'-I-3,3'-Co(1,2-C_2B_9H_{10})_2]^-$.

Роль пространственно-затрудненных оснований Льюиса в этом процессе до конца не ясна, но можно предположить, что они способны стабилизировать квази-бориниевый катион, образующийся при раскрытии иодониевого мостика, и представляющий собой сильную кислоту Льюиса. Интересно, что при использовании в качестве растворителя толуола реакция C-H активации протекает даже в отсутствие основания Льюиса, приводя к смеси толил-производных [285]. В случае еще более активированной ароматики, такой как *орто*- и *мета*-ксилолы, реакция C-H активации протекает медленно (5-6 дней) уже при комнатной температуре, а нагревание до 80 °C приводит к ее завершению в течение 1 часа. В обоих случаях реакция приводит к образованию единственного продукта **143** и **144**, соответственно, т.е. замещение в ароматическом кольце протекает в положениях наиболее удаленных от заместителей. В случае же *пара*-ксилола, в котором положение атаки электрофила затруднено, для протекания реакции необходимо наличие основания Льюиса – трифенилфосфина [288] (Схема 111).

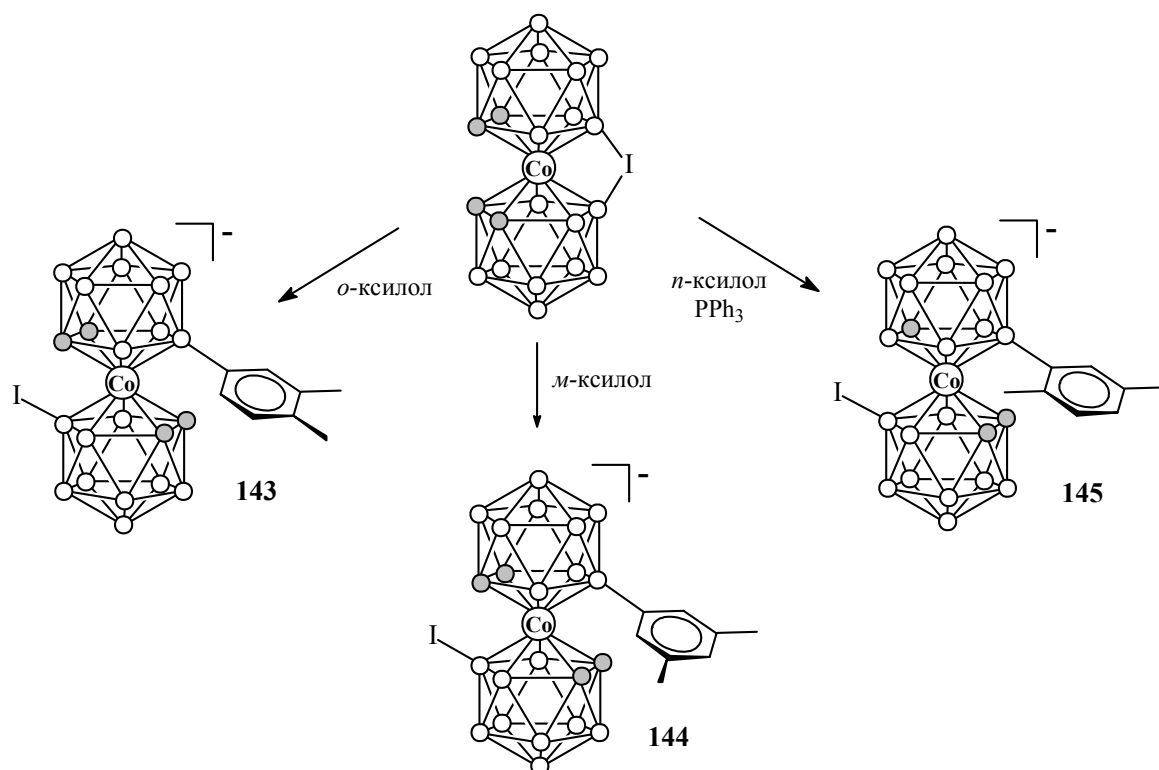


Схема 111

В спектре ЯМР ^1H Cs[145] наблюдаются четыре сигнала от СН-групп дикарболлидных лигандов бис(1,2-дикарболлид) кобальта при 4.48, 4.44, 3.88 и 3.78 м.д., что свидетельствует об их неэквивалентности и может быть объяснено сочетанием двух факторов: 1.) замороженным вращением арильной группы вокруг связи В-С; 2.) замороженным взаимным вращением дикарболлидных лигандов относительно друг друга. Мы предположили, что причиной этого может являться $\text{CH}_{\text{карб}} \cdots \pi$ -взаимодействие между дикарболлидными лигандами, содержащими разные заместители. Для подтверждения этого мы использовали ЯМР ^1H - ^1H NOESY корреляцию (Рис. 15). В спектре ЯМР ^1H - ^1H NOESY Cs[145] наблюдается явно выраженный кросс-пик между сигналом СН-карборановой группы при 3.88 м.д. и синглетом ароматического протона С(6)Н при 7.23 м.д., что свидетельствует о наличии взаимодействия между ними.

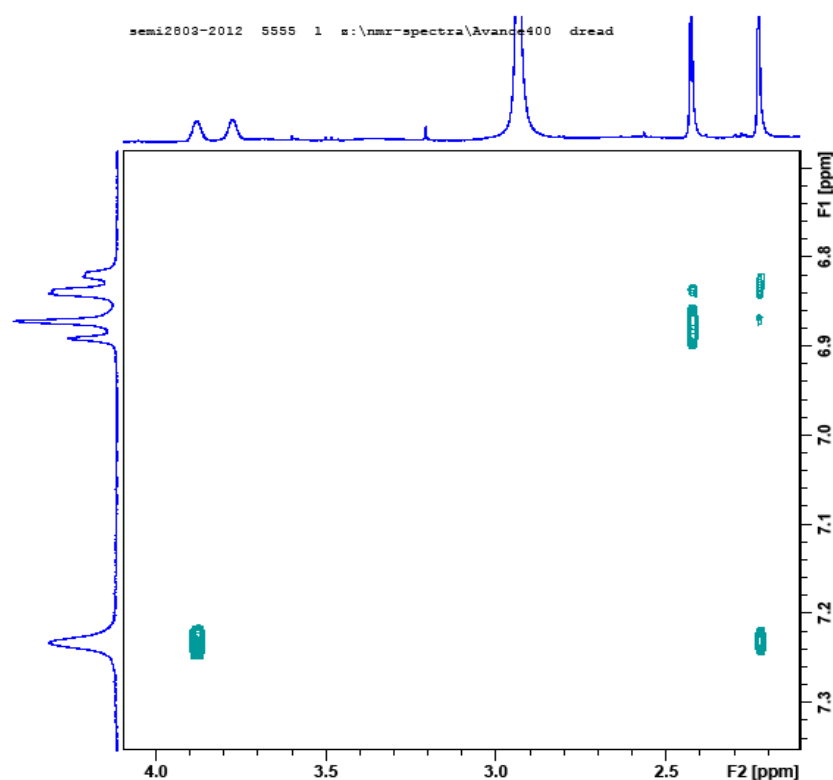


Рис. 15. Фрагмент спектра ЯМР ^1H - ^1H NOESY Cs[145].

Спектр ЯМР ^{13}C Cs[145] также содержит четыре разных сигнала от неэквивалентных атомов углерода дикарболлидных лигандов, которые были отнесены с помощью спектра ЯМР ^1H - ^{13}C HSQC (Рис. 16).

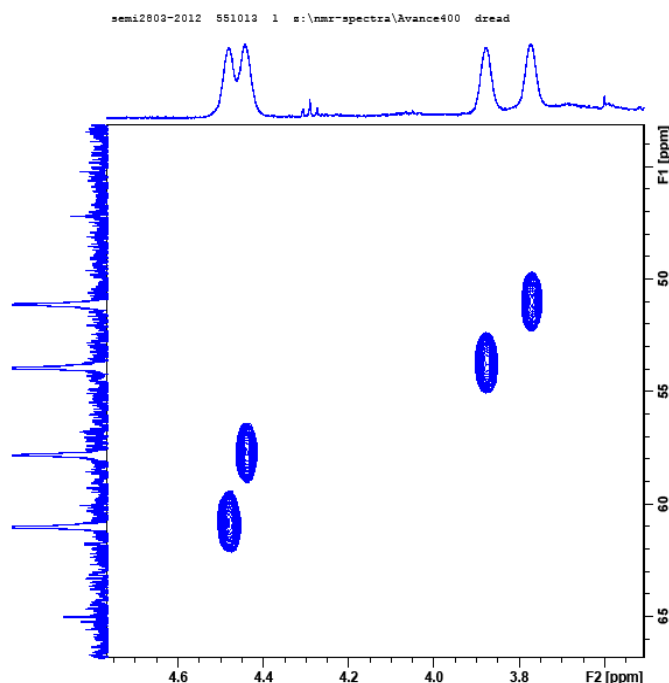


Рис. 16. Фрагмент спектра ЯМР ^1H - ^{13}C HSQC Cs[145].

Наличие $\text{CH}_{\text{карб}} \cdots \pi$ -взаимодействия между дикарболлидными лигандами в кристалле было подтверждено данными рентгеноструктурного анализа $\text{Me}_4\text{N}[145]$ (Рис. 17). Как и в структуре $(\text{Me}_3\text{NH})[8\text{-Ph-}8'\text{-I-}3,3'\text{-Co}(\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{10})_2]$, дикарболлидные лиганды развернуты относительно друг друга на 178.7° , что соответствует *трансoidной* конформации. Расстояния между атомами водородов CH групп дикарболлидного лиганда и ближайшими атомами углерода ароматического кольца $\text{H}(1\text{C})\text{-C}(\text{A}1)$, $\text{H}(1\text{C})\text{-C}(\text{A}6)$, $\text{H}(2\text{C})\text{-C}(\text{A}1)$ и $\text{H}(2\text{C})\text{-C}(\text{A}2)$ составляют 2.787, 2.701, 2.694 и 2.720 Å, соответственно, что типично для $\text{CH} \cdots \pi$ -взаимодействий с участием бензола и его производных [289,290].

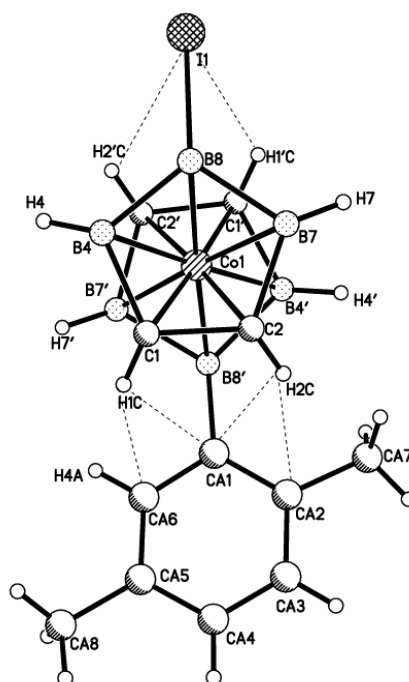


Рис. 17. Кристаллическая структура аниона
 $[8-(2,5-\text{Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)-8'-\text{I}-3,3'-\text{Co}(1,2-\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{10})_2]^-$ ([145]).

Дополнительным фактором, который необходимо учитывать при стабилизации *трансоидной* конформации, является образование внутримолекулярных водородных связей $\text{CH}_{\text{карб}} \dots \text{IB}$ между дикарборидными лигандами. Вместе с тем, анализ имеющихся в литературе данных подтвердил наличие $\text{CH}_{\text{карб}} \dots \pi$ -взаимодействий между дикарборидными лигандами в кристаллических структурах арилпроизводных бис(дикарборид) кобальта, не содержащих атома иода и имеющих *трансоидную* конформацию, $[8-\text{Ph}-3,3'-\text{Co}(1,2-\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{10})(1',2'-\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})]^-$ [202] и $[8-(4-\text{BuC}_6\text{H}_4)-3,3'-\text{Co}(1,2-\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{10})(1',2'-\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})]^-$ [119]. С другой стороны, известные алкил- и винилпроизводные бис(дикарборид) кобальта имеют *цисоидную* конформацию, что согласуется с отсутствием $\text{CH} \dots \pi$ -взаимодействий [119].

Более того, анализ спектров ЯМР ^1H полученных нами и описанных в литературе арил- и алкилпроизводных бис(дикарболлид) кобальта выявил, что в случае алкилпроизводных разность химических сдвигов CH групп обоих дикарболлидных лигандов меньше 0.3 м.д., тогда как в случае арилпроизводных эта разность превышает 0.7 м.д., что не может быть объяснено разницей в электронных эффектах заместителей. Мы считаем, что такая большая разность в химических сдвигах CH протонов, наряду со смещением CH сигналов одного из лигандов в сильное поле, свидетельствуют о наличии внутримолекулярных $\text{CH}_{\text{карб}} \cdots \pi$ -взаимодействий в растворе для всех известных арилпроизводных бис(дикарболлид) кобальта.

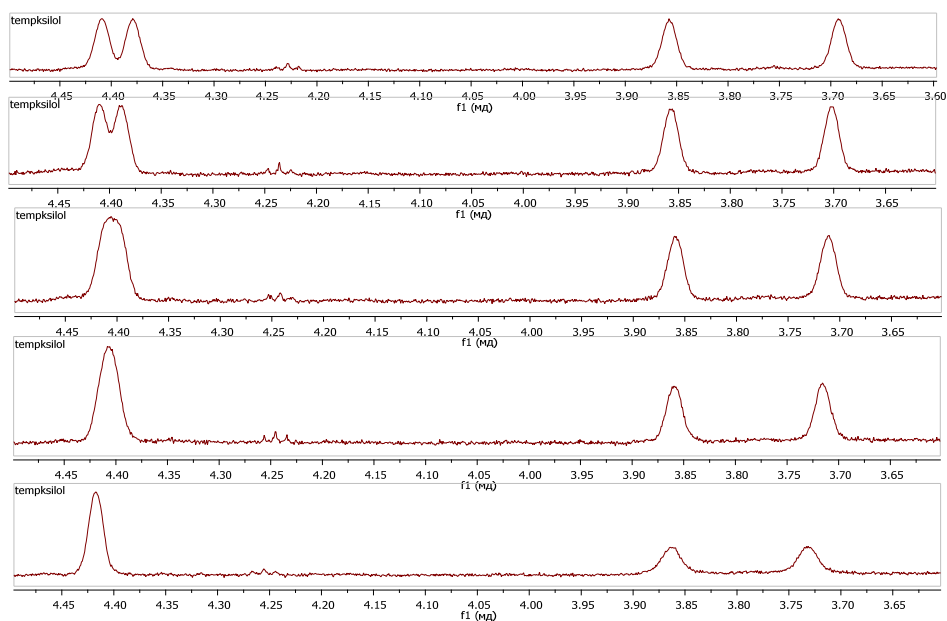


Рис. 18. Спектры ЯМР ^1H Cs[145] (область $\text{CH}_{\text{карб}}$ протонов) в DMSO-d_6 при различных температурах (298, 313, 323, 333, 353 К).

Исследование спектров ЯМР ^1H Cs[145] в DMSO-d_6 в диапазоне температур от 298 до 353 К (Рис. 18) показало, что повышение температуры до 323 К

приводит к коалесценции сигналов протонов $\text{CH}_{\text{карб}}$ групп арилзамещенного дикарболлидного лиганда, что может быть вызвано с исчезновением различия между первоначально неэквивалентными $\text{H}(1'\text{C})\dots\text{IB}$ и $\text{H}(2'\text{C})\dots\text{IB}$ водородными связями. В то же время, пара сигналов $\text{CH}_{\text{карб}}$ групп иодзамещенного дикарболлидного лиганда остается практически неизменной во всем интервале температур, что свидетельствует о прочности внутримолекулярных $\text{CH}_{\text{карб}}\dots\pi$ -взаимодействий.

Еще больший интерес представляет взаимодействие с активированным, но еще более затрудненным мезитиленом. Как и следовало ожидать в отсутствие нагревания и оснований Льюиса никаких следов реакции не наблюдается. В присутствии основания Льюиса реакция протекает, но ее направление зависит от выбора основания. Так, в присутствии 2,2,6,6-тетраметилпиперидина происходит C-H активация мезитилена с образованием арилпроизводного **146**, а в присутствии менее нуклеофильного, но и менее стерически затрудненного трифенилфосфина основным продуктом реакции является трифенилфосфониевое производное **147** [285] (Схема 112).

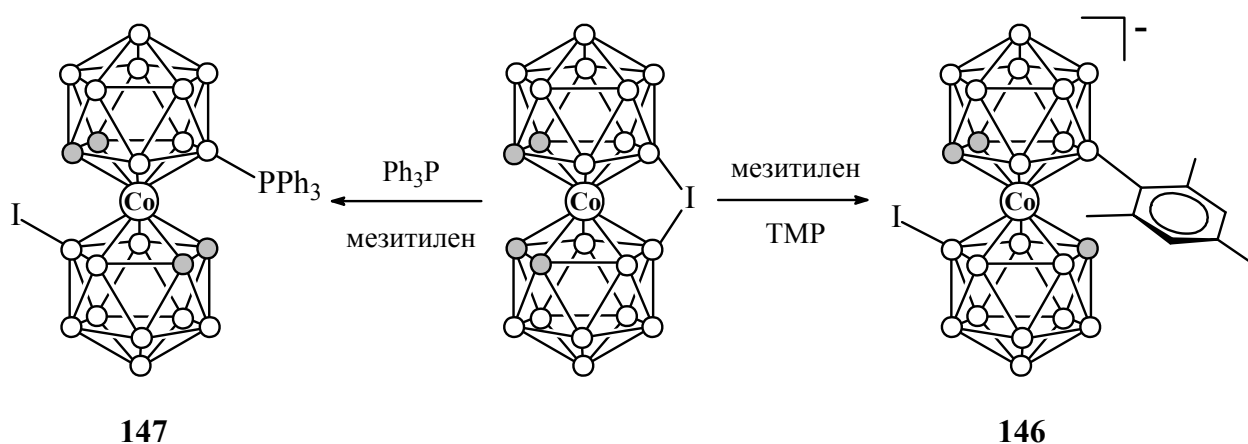


Схема 112

Структура соединения **147** была установлена методом рентгеноструктурного анализа (Рис. 19). Дикарболлидные лиганды в **147** развернуты относительно друг друга на 172.0° , что соответствует *трансoidalной* конформации. Длина связи В-Р (1.987(5) Å) несколько больше длин соответствующих связей в известных трифенилфосфониевых производных полиэдрических гидридов бора ((Bu₄N)[B₁₂H₁₁PPh₃] (1.928 Å) [291], [9-Ph₃P-нудо-7,8-C₂B₉H₁₁] (1.912 Å) [292], [3-Н-3,3,8-(PPh₃)₃-клозо-3,1,2-RuC₂B₉H₁₀] (1.942 Å) [293], [3-(μ-CO)-8-PPh₃-клозо-3,1,2-NiC₂B₉H₁₀]₂ (1.938 Å) [294], [2-(Me₂CO)-2,11-(Ph₃P)₂-клозо-2,1-PdTeB₁₀H₉] (1.942 Å) [295], [2-(H₂O)-2,7-(Ph₃P)₂-клозо-2,1-PdTeB₁₀H₉][BF₄] (1.950 Å) [296], [2-(CO)-2,11-(Ph₃P)₂-клозо-2,1-PdTeB₁₀H₉][BF₄] (1.941 Å) [296], [2-Ι-2,7-(Ph₃P)₂-клозо-2,1-PdTeB₁₀H₉] (1.961 Å) [297]), но значительно меньше, чем в классическом аддукте кислота Льюиса - основание Льюиса Ph₃P-B(C₆F₅)₃ (2.180 Å) [298].

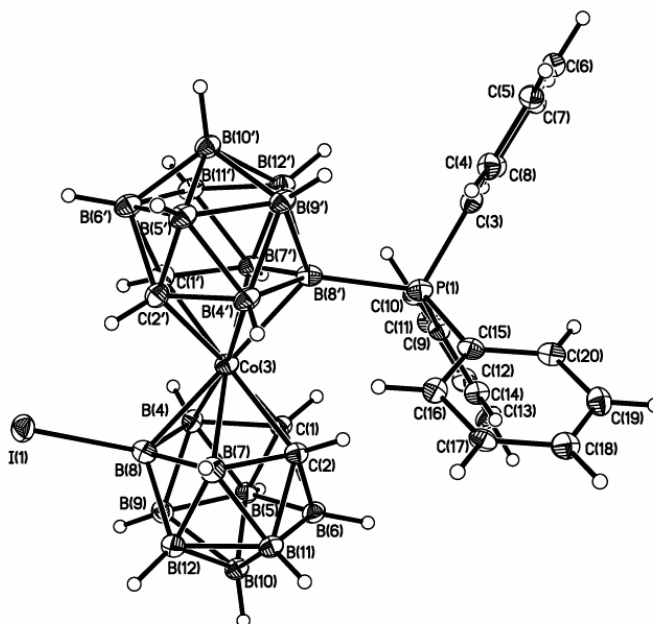


Рис. 19. Кристаллическая структура [8-Ph₃P-8'-Ι-3,3'-Co(1,2-C₂B₉H₁₀)₂] (**147**).

Помимо активированных ароматических соединений квази-бориниевый катион, образующийся при раскрытии иодониевого мостика в $[8,8'\text{-}\mu\text{-I-}3,3'\text{-Co(1,2-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10})_2]$, может реагировать с галогеналканами с разрывом связи C-X. Так, взаимодействие иодониевого производного с хлороформом и 1,2-дибромэтаном протекает медленно уже при комнатной температуре и приводит к образованию соответствующих смешанных дигалогенпроизводных $[8\text{-X-}8'\text{-I-}3,3'\text{-Co(1,2-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10})_2]^-$ (X = Cl (**148**), Br(**149**)) [291] (Схема 113).

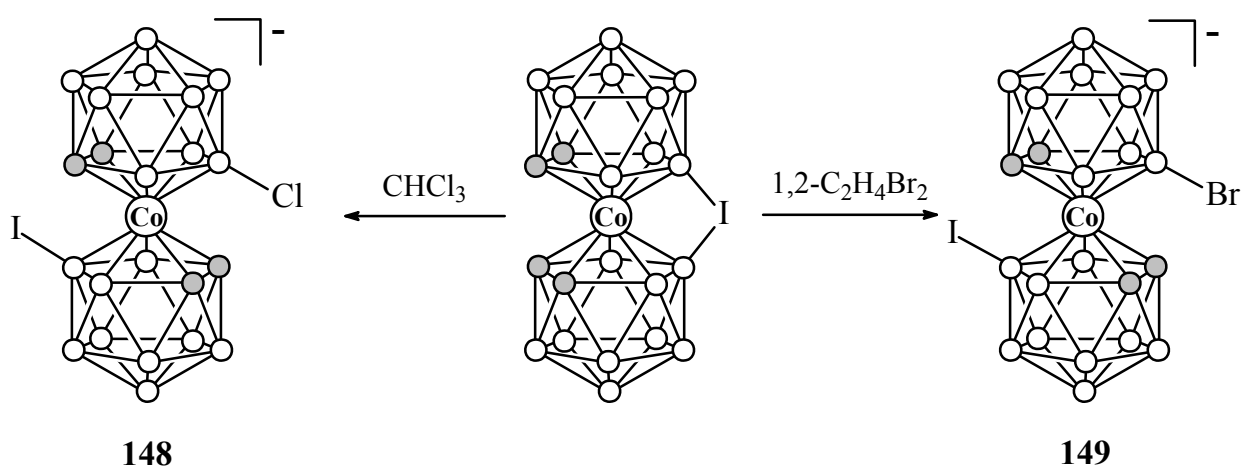


Схема 213

Принимая во внимание высокую реакционную способность квази-бориниевого катиона, образующегося при раскрытии иодониевого мостика в $[8,8'\text{-}\mu\text{-I-}3,3'\text{-Co(1,2-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10})_2]$, представляло интерес оценить его свойства как кислоты Льюиса по шкале Гутманна-Бекетта и сравнить ее с имеющимися в литературе данными для других кислот Льюиса. Для этого взаимодействием иодониевого производного с трифенилфосфиноксидом и триэтилфосфиноксидом были получены производные **150** и **151** (Схема 214).

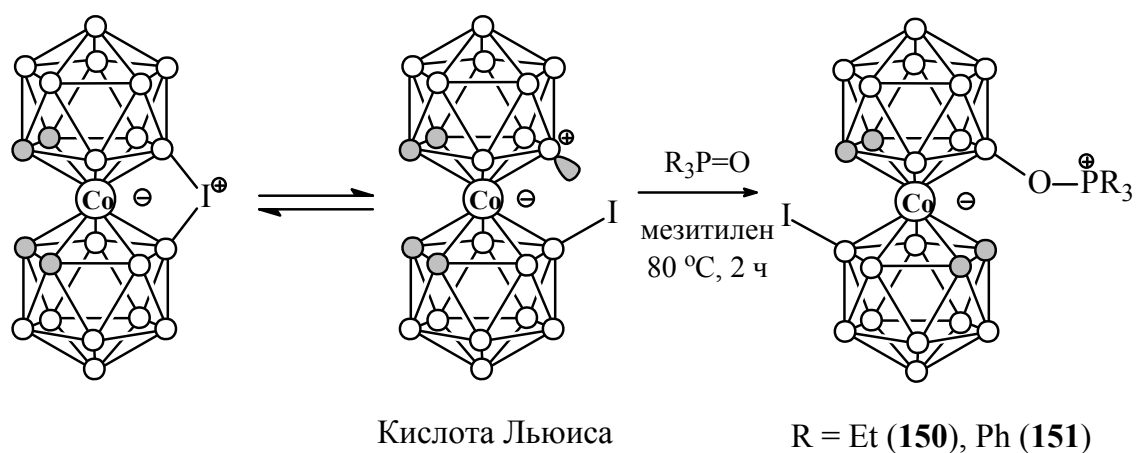


Схема 214

Структура **150** была установлена методом рентгеноструктурного анализа (Рис. 20). Бис(дикарболлид) анион имеет *gosh*-конформацию с углом поворота дикарболлидных лигандов 114.4° . Расстояние В-О ($1.4580(17)$ Å) в **150** существенно длиннее, чем аналогичное расстояние в $[\text{Et}_3\text{POBO}_2\text{C}_6\text{H}_4][\text{CB}_{11}\text{H}_6\text{Br}_6]$ (1.380 Å), а расстояние О-Р ($1.5560(10)$ Å) - короче, чем в $[\text{Et}_3\text{POBO}_2\text{C}_6\text{H}_4][\text{CB}_{11}\text{H}_6\text{Br}_6]$ (1.595 Å) [300]. В тоже время, они значительно меньше, чем расстояние В-О, и больше, чем расстояние О-Р, в аддукте $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{B-OPEt}_3$ (1.533 и 1.4973 Å) [301].

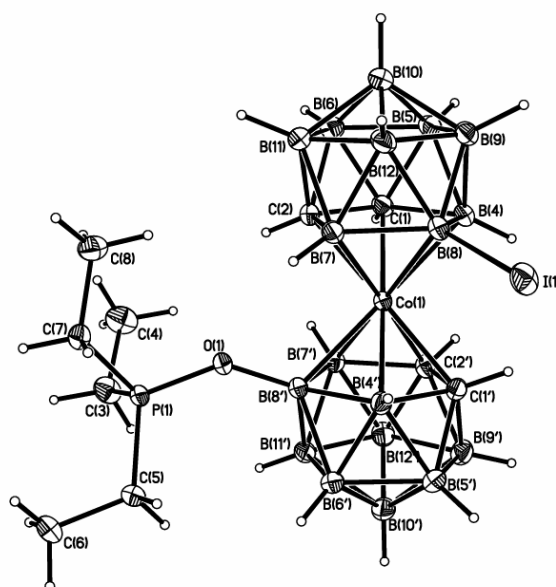


Рис. 20. Кристаллическая структура $[8\text{-Et}_3\text{PO-8'-I-3,3'-Co}(1,2\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10})_2]$ (**150**).

Структура **151** близка структуре **150** (Рис. 21). Бис(дикарболлид) анион имеет *gauche*-конформацию с углом поворота дикарболлидных лигандов 114.5° . Длины связей В-О и О-Р в **151** составляют 1.462(3) и 1.5492(19) Å, соответственно, и сравнимы с аналогичными длинами связей в **150**. В тоже время они существенно меньше и длинее, соответственно, по сравнению с длинами связей в аддукте $F_3B-OPPh_3$ (1.516 и 1.522 Å) [302].

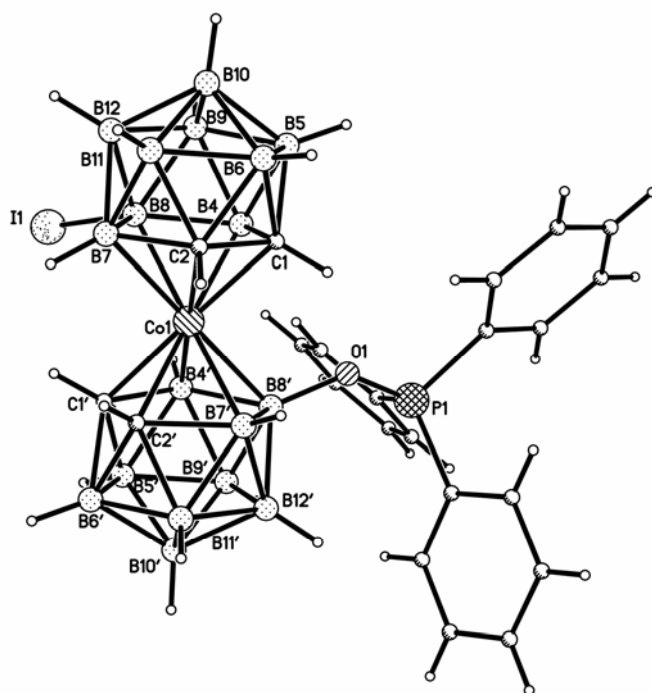


Рис. 20. Кристаллическая структура $[8-Ph_3PO-8'-I-3,3'-Co(1,2-C_2B_9H_{10})_2]$ (**151**).

Параметром, определяющим силу кислоты Льюиса по методу Гутманна-Бекетта, является “акцепторное число” (AN), которое пропорционально изменению химического сдвига в спектре ЯМР ^{31}P при комплексообразовании Et_3PO с кислотой Льюиса [303]. Для соединения **150** акцепторное число $AN = 112$, что означает, что кислотность рассматриваемого квази-бориниевого катиона превышает кислотность Et_3Si^+ и он является одной из самых сильных известных кислот Льюиса.

Помимо этого было интересно провести сравнительную оценку различных полиэдрических гидридов бора с точки зрения электронного влияния борного остова на экзо-полиэдрический заместитель. Выше нами на основании анализа спектральных данных различных производных неоднократно отмечался более сильный электронодонорный эффект 2-клого-декаборатной группы по сравнению с 1-клого-декаборатной. В развитие этого подхода нами были проанализированы полученные нами и имеющиеся в литературе спектральные данные для клого-додекаборатного, клого-декаборатного, карба-клого-додекаборатного и 7,8-дикарба-нидо-ундекаборатного анионов, а также бис(дикарболлид) кобальта. При сравнении рассматривались химические сдвиги α -атомов водорода в спектрах ЯМР ^1H производных со следующими заместителями -OBu, $-\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}$, $-\text{NH}=\text{CHPh}$, $-\text{NH}_2\text{CH}_2\text{Ph}$, $-\text{SMe}_2$ (Таблица 1).

Таблица 1. Химические сдвиги ЯМР ^1H β -атомов водорода в различных производных полиэдрических гидридов бора

Заместитель	-OBu	$-\text{O}^+(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}$	$-\text{N}^+\text{H}=\text{CHPh}$	$-\text{N}^+\text{H}_2\text{CH}_2\text{Ph}$	$-\text{S}^+\text{Me}_2$
Кластер					
$[\text{1-B}_{10}\text{H}_9]^{2-}$	3.83 ^a [186]	5.08 ^b [150]	9.29 ^a [175]	4.42 ^a [175]	3.02 ^a [305] 3.08 ^a [306]
$[\text{2-B}_{10}\text{H}_9]^{2-}$	2.92 ^a [186]	4.22 ^b [150]	8.14 ^a [158]	3.61 ^a [158]	2.20 ^a [305]
$[\text{B}_{12}\text{H}_{11}]^{2-}$	3.20 ^a [200]	4.47 ^c [200] 4.53 ^b [201]	8.63 ^a [142]	3.83 ^a [150]	2.41 ^a [150] 2.44 ^c [307]
$[\text{CoCb}_2]^-$	-	4.71 ^b [202]	-	4.29 ^b [122]	2.67 ^b [308]
$[\text{10-nido-Cb}]^-$	-	4.50 ^d [197] 4.57 ^d [196]	-	-	2.56 ^a [309] 2.55 ^d [310]
$[\text{12-CB}_{11}\text{H}_{11}]^-$	-	4.48 ^d [304]	-	-	2.48 ^c [111]

$[\text{CoCb}_2]^- = [\text{8-3,3'}\text{-Co(1,2-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10})(1,2\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})]^-$. $[\text{10-nido-Cb}]^- = [\text{10-nido-7,8-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11}]^-$.
Растворители: ^a ДМСО- d_6 ; ^b ацетон- d_6 ; ^c ацетонитрил- d_3 ; ^d CDCl_3 .

Обнаружено, что во всех рядах наблюдается закономерное изменение спектральных данных, согласующееся с уменьшением донорных свойств борного

остова в ряду $2\text{-[B}_{10}\text{H}_{10}]^{2-} > [\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-} \sim 12\text{-[CB}_{11}\text{H}_{12}]^{-} \sim 10\text{-[7,8-C}_2\text{B}_9\text{H}_{12}]^{-} > 8\text{-[3,3'-Co(1,2-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})_2]^{-} > 1\text{-[B}_{10}\text{H}_{10}]^{2-}$ (Рис. 21).

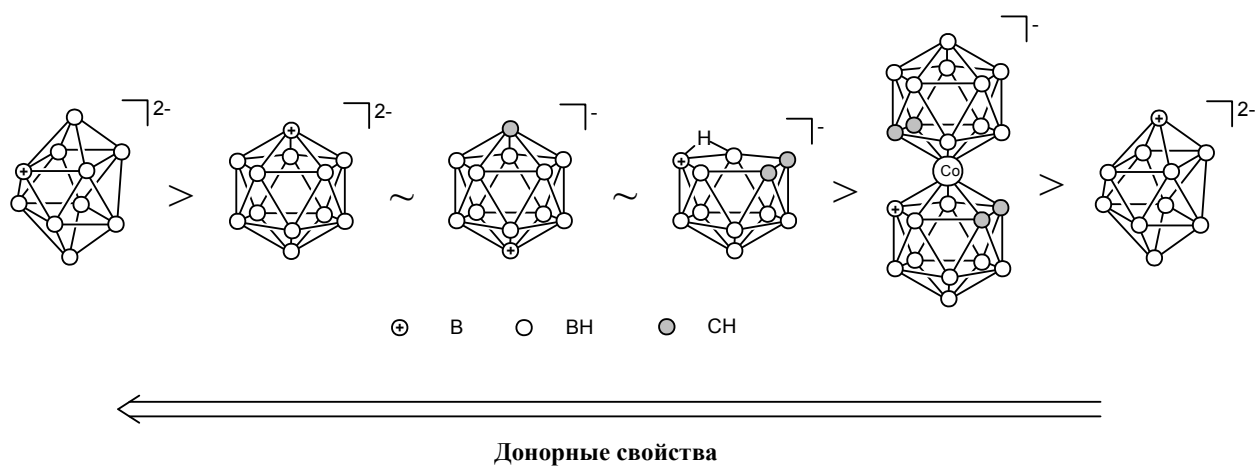


Рис. 21. Донорные свойства различных полиэдрических гидридов бора.

Глава 6. Другие способы функционализации карборанов.

Несмотря на большой прогресс, достигнутый в химии карборанов, разработка новых методов синтеза их функциональных производных продолжает оставаться актуальной задачей. Одними из приоритетных направлений здесь являются получение монозамещенных производных и разработка мягких методов введения заместителя.

Алкилирование 1-меркапто-орто-карборана. Одним из решений поставленной задачи является введение заместителей алкилированием 1-меркапто-орто-карборана, что позволяет решить одновременно обе эти задачи: селективное введение меркаптогруппы позволяет избежать дизамещения, а ее намного большая, по сравнению с *CН* группой карборана, кислотность ($pK_a = 3.3$ [311]) позволяет использовать для ее модификации широкий круг алкилирующих реагентов, в том числе содержащих карбонильные, нитрильные и другие группы. Для проведения синтезов мы использовали триэтиламмониевую соль 1-меркапто-орто-карборана, которая более устойчива при хранении по сравнению с самим 1-меркапто-орто-карбораном, который медленно окисляется на воздухе.

Для получения карборан-содержащих кислот триэтиламмониевую соль 1-меркапто-орто-карборана алкилировали этиловыми эфирами и нитрилами ω -бромалкановых кислот. Кислотный гидролиз полученных эфиров и нитрилов привел к карборановым кислотам $1\text{-HOOC}(\text{CH}_2)_n\text{S-1,2-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{11}$ ($n = 1\div 4$) (**156-159**), которые затем трансформировали в соответствующие *нидо*-карбораны $[7\text{-HOOC}(\text{CH}_2)_n\text{S-7,8-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11}]^-$ ($n = 1\div 4$) (**160-163**) обработкой фторидом цезия в этаноле [312] (Схема 215).

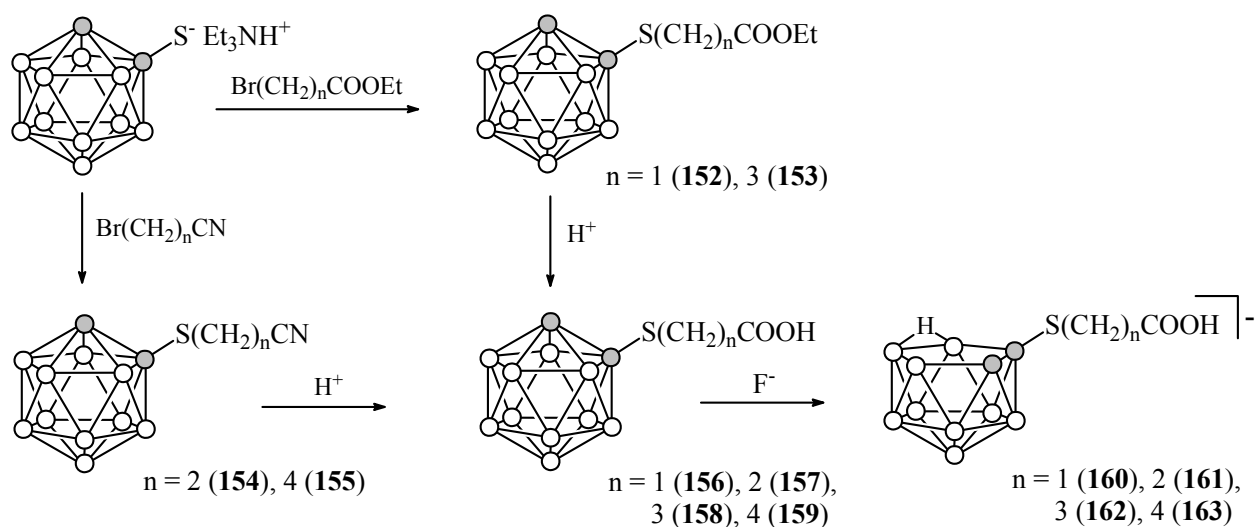
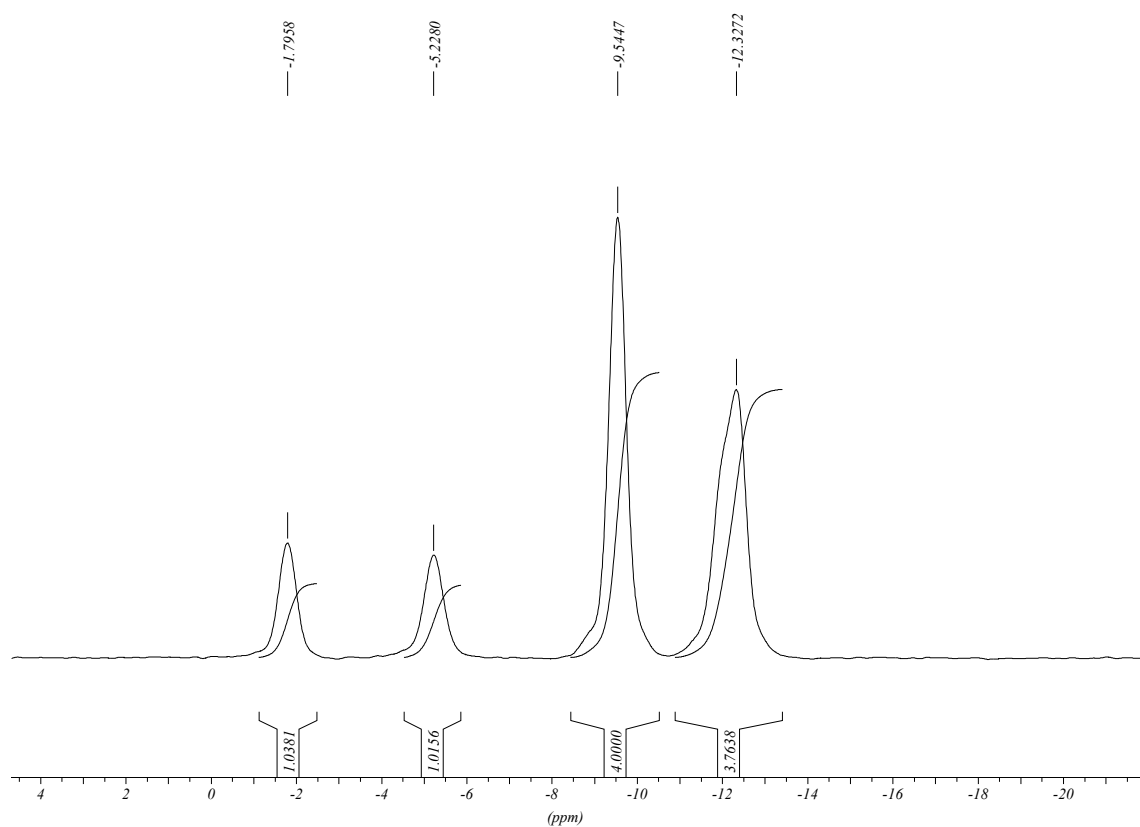
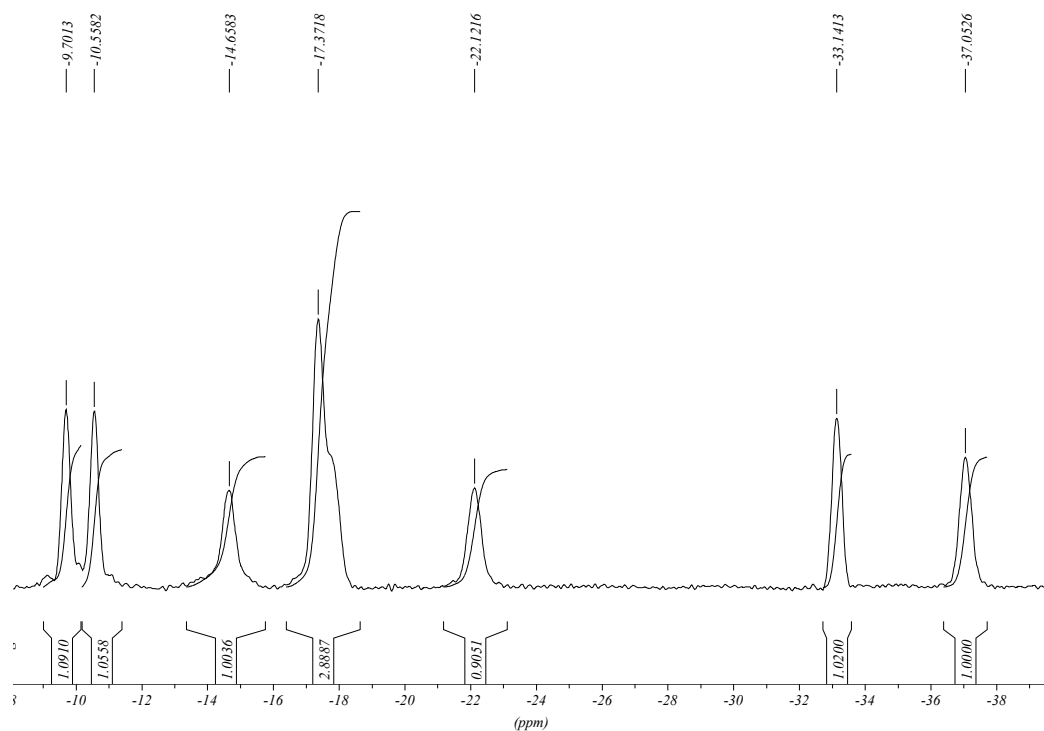


Схема 215

Конверсия *клозо*-формы карборана в *нидо*-форму приводит к характеристическому изменению картины спектров ЯМР ^{11}B (Рис. 22), заключающемуся в увеличении числа сигналов, обусловленного исчезновением плоскости симметрии молекулы, и сильным расширении самой спектральной области, вызванном значительным перераспределением электронной плотности в карборановом остове. В спектрах ЯМР ^1H переход от *клозо*- к *нидо*-форме сопровождается сильным смещением сигнала $\text{CH}_{\text{карб}}$ протона в сильное поле, что свидетельствует об уменьшении кислотности CH группы карборана, и появлении широкого сигнала BnH мостикового атома водорода в районе -2.7 м.д. Еще одной характеристической чертой спектров ЯМР ^1H полученных соединений является усложнение области, отвечающей сигналам экзо-полиэдрического заместителя. Так синглет двух энантиотопных атомов водорода метиленовой группы в соединении **156** при конверсии в *нидо*-форму **160** расщепляется на два дублета, что свидетельствует об их превращении в диастереотопные атомы при возникновении хирального центра на карборановом остове.

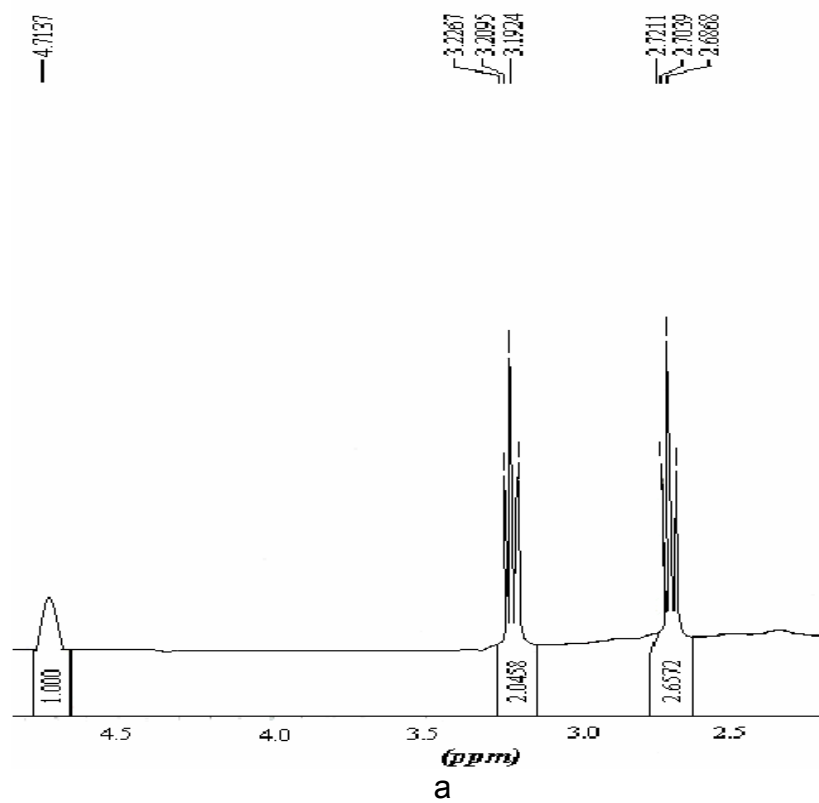


a



b

Рис. 22. Спектры ЯМР $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ 1-HOOCCH₂S-1,2-C₂B₁₀H₁₁ (**156**) (a)
и Cs[7-HOOCCH₂S-7,8-C₂B₉H₁₁] (Cs[**160**]) (b)



б

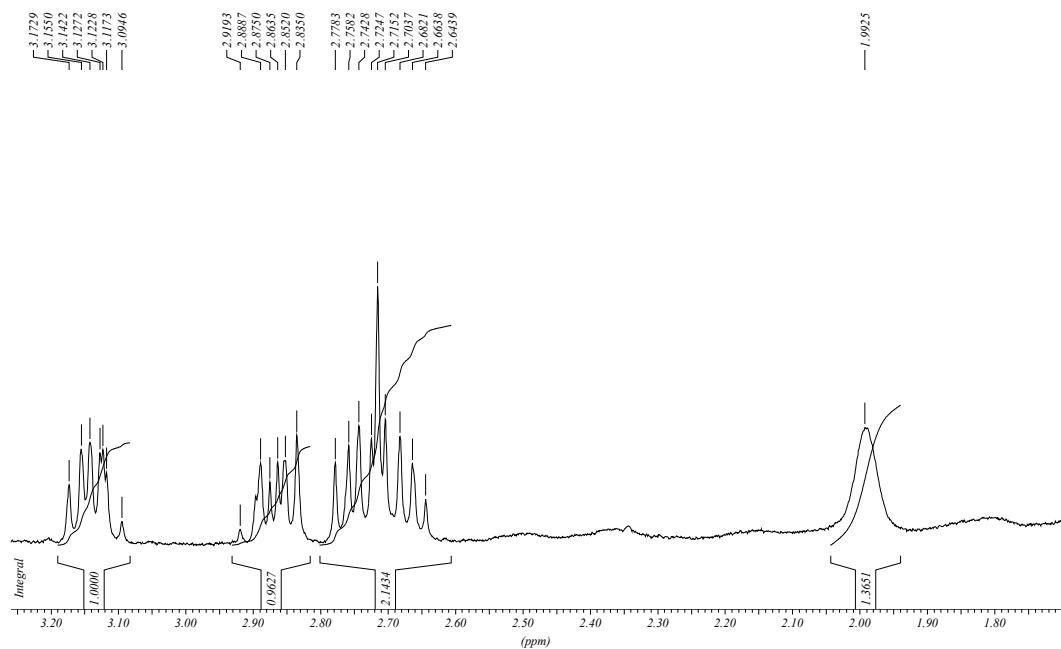


Рис. 23. Спектры ЯМР ^1H 1-НООССН₂СН₂С-1,2-С₂В₁₀Н₁₁ (**157**) (а) и Cs[7-НООССН₂СН₂С-7,8-С₂В₉Н₁₁] (Cs[**161**]) (б)

Увеличение длины спейсера между карборановым остовом и концевой функциональной группой приводит к еще большему усложнению картины спектра (Рис. 23).

Аналогичный подход был использован для получения аминопроизводных карборана. Реакция триэтиламмониевой соли меркаптокарборана с ω -бром-алкилфталимидами дает соответствующие фталимидные производные *клозо*-карборана **164-166**, обработка которых гидразин гидратом в этаноле приводит к удалению защитной групп с одновременной деградацией карборанового остова до *нидо*-формы с образованием водорстворимых протонированных аминов $[7\text{-H}_3\text{N}(\text{CH}_2)_n\text{S-7,8-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11}]^-$ ($n = 2, 3$) (**167**, **168**) (Схема 216). При обработке водных растворов **167** и **168** хлоридом триметиламмония происходит депротонирование с выпадением солей $(\text{Me}_3\text{NH})[7\text{-H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_n\text{S-7,8-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11}]$ (**167a**, **168a**) [313].

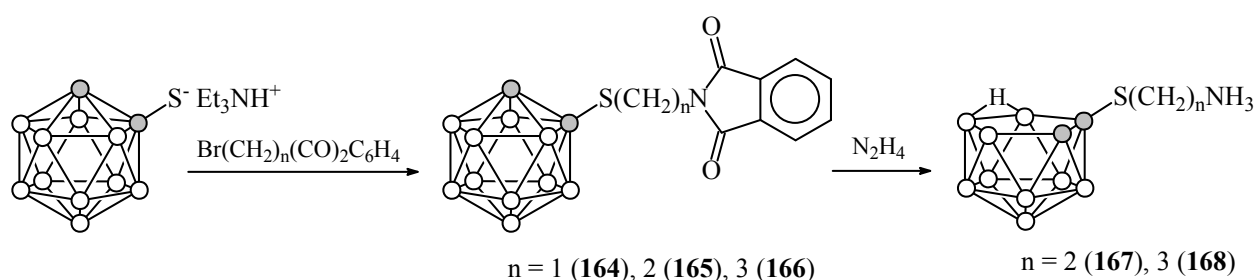


Схема 216

Для синтеза карбораниазида $1\text{-N}_3(\text{CH}_2)_2\text{S-1,2-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{11}$ (**173**) триэтиламмониевую соль 1-меркапто-*орто*-карборана обрабатывали 2-тетрагидропиранильным эфиром 2-бромэтана, затем эфир **169** гидролизovali до соответствующего спирта $1\text{-HO}(\text{CH}_2)_2\text{S-1,2-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{11}$ (**170**), реакция которого с азидом натрия и трифенилфосфином в смеси CCl_4 с диметилформамидом дала требуемый азид **173**. Для получения $1\text{-N}_3(\text{CH}_2)_3\text{S-1,2-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{11}$ (**174**) использовали

реакцию триэтиламмониевой соли с $\text{Br}(\text{CH}_2)_3\text{Cl}$ с образованием хлорида **171**, который затем концентрировали в иодид **172** и азид **174** (Схема 217) [313].

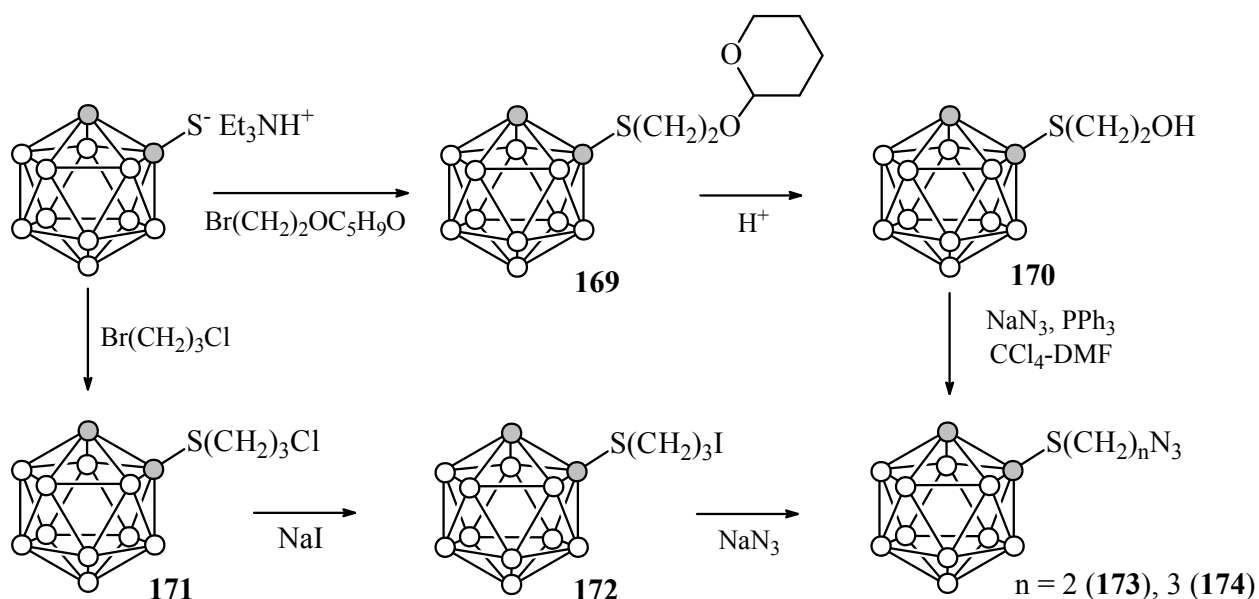


Схема 217

Конверсию полученных *клозо*-карборанилазидов в водорастворимые *нидо*-карборанилазиды $[\text{7-N}_3(\text{CH}_2)_n\text{S-7,8-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11}]^-$ ($n = 2$ (**175**), 3 (**176**)) осуществляли кипячением с формиатом аммония в метаноле. Предполагается, что легкость деградации карборанового остова в данном случае связана с донированием электронной плотности от атома серы на LUMO орбиталь карборанового ядра (Схема 218).

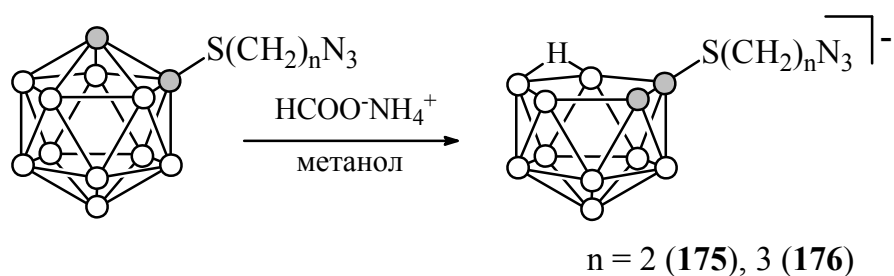


Схема 218

Аналогичный подход был использован также для синтеза аминокислот на основе карборана. Алкилирование триэтиламмониевой соли меркаптокарборана ω -бромалкилдиэтилацетамидомалонатами приводит к производным **177-179**, последующий кислотный гидролиз которых сопровождается частичным декарбоксилированием и приводит к соответствующим карбораниламинокислотам 1- $\text{HOOCCH}(\text{NH}_2)(\text{CH}_2)_n\text{S-1,2-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{11}$ ($n = 4\div 6$) (**180-182**), которые обработкой фторидом цезия были переведены в соответствующие *нидо*-аминокислоты **183-185** [314] (Схема 219).

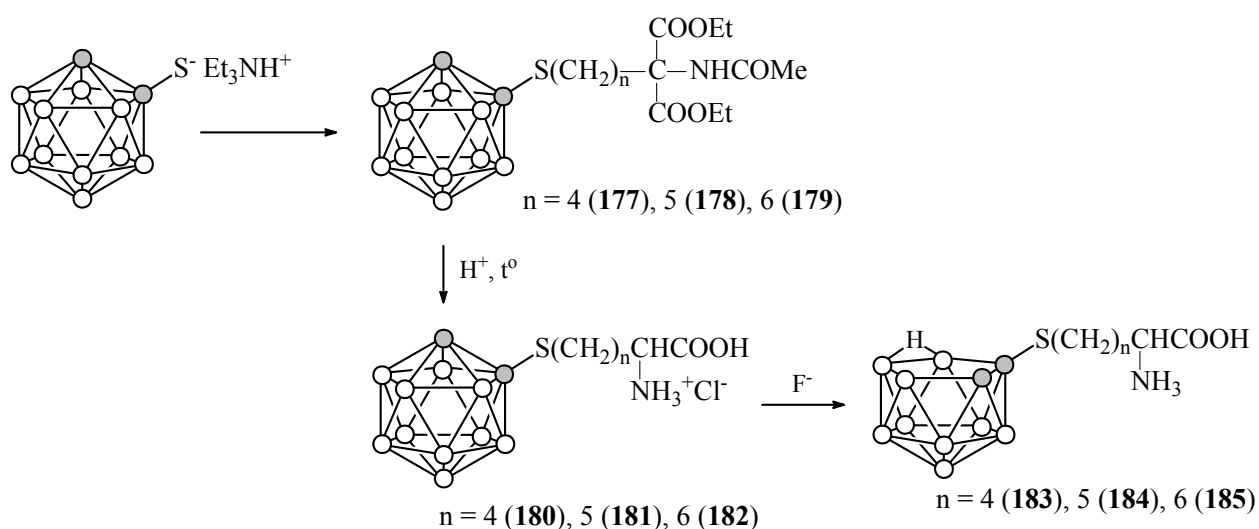


Схема 219

Алкилирование 9-метилтио-нидо-карборана. Другой подход к синтезу функциональных производных на основе *нидо*-карборана заключается в наращивании боковой цепи на первичный заместитель, связанный с атомом бора открытой грани. В качестве первичного заместителя может использоваться метилтиогруппа, алкилирование которой не требует присутствия основания, что позволяет использовать широкий круг алкилирующих агентов. 9-Метилтио производное *нидо*-карборана $[9\text{-MeS-7,8-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11}]^-$ может быть получено

частичным деметилированием легкодоступного диметилсульфониевого производного $[9\text{-Me}_2\text{S-7,8-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11}]$ [315]. Это приводит к заряд-компенсированным производным $[9\text{-R(Me)S-7,8-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11}]$ ($\text{R} = \text{Et, Pr, Bu}$) (**186-188**). Аллильное **189** и пропаргильное **190** производные были получены реакцией с аллил- и пропаргилхлоридом, соответственно. Винильное производное $[9\text{-H}_2\text{C=CH(Me)S-7,8-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11}]$ **192** получили алкилированием $[9\text{-MeS-7,8-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11}]^-$ 1,2-дибромэтаном с последующим элиминированием HBr при обработке K_2CO_3 [316] (Схема 220).

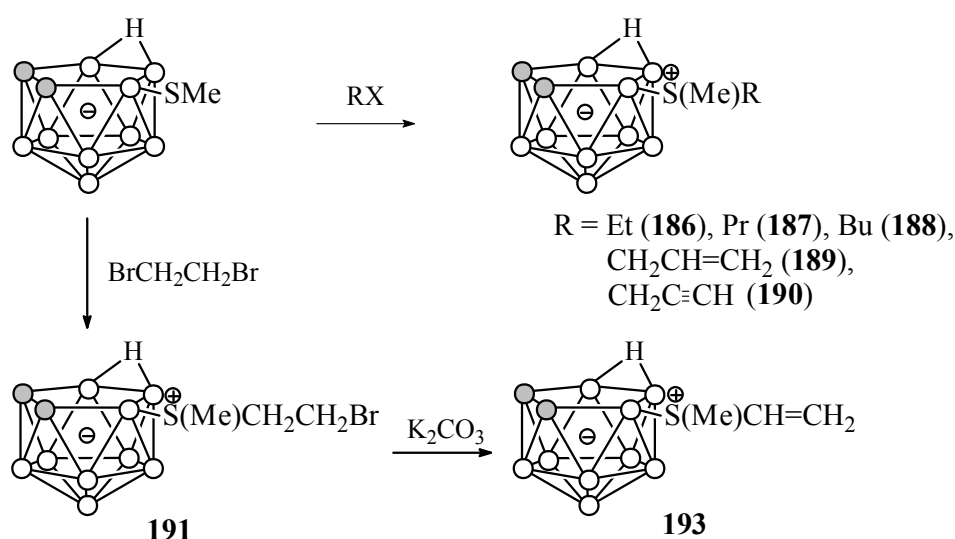


Схема 220

Как упоминалось выше, трансформация клозо-карборана в нидо-форму приводит к потере плоскости симметрии, проходящей через C-C связь. В случае асимметрично C -замещенных карборанов это приводит к рацемической смеси энантиомеров с нидо-карбораном как хиральным центром. Если заместитель содержит собственный хиральный центр, то частичная деградация карборанового остова приводит к паре диастереомеров. Удаленный хиральный центр не влияет на процесс деградации, но хиральный центр, отделенный от карборанового остова коротким спейсером может способствовать селективному деборированию

остова, приводя к заметному избытку одного из диастереомеров [317,318]. Введение диметилсульфониевого заместителя в положение 9 *нидо*-карборана, как и в случае C-замещенных *нидо*-карборанов, приводит к образованию рацемической смеси энантиомеров. Ситуация не изменяется при деметилировании, но реалкилирование приводит к возникновению второго хирального центра на атоме серы и, таким образом, к образованию смеси диастереомеров (Рис. 24).

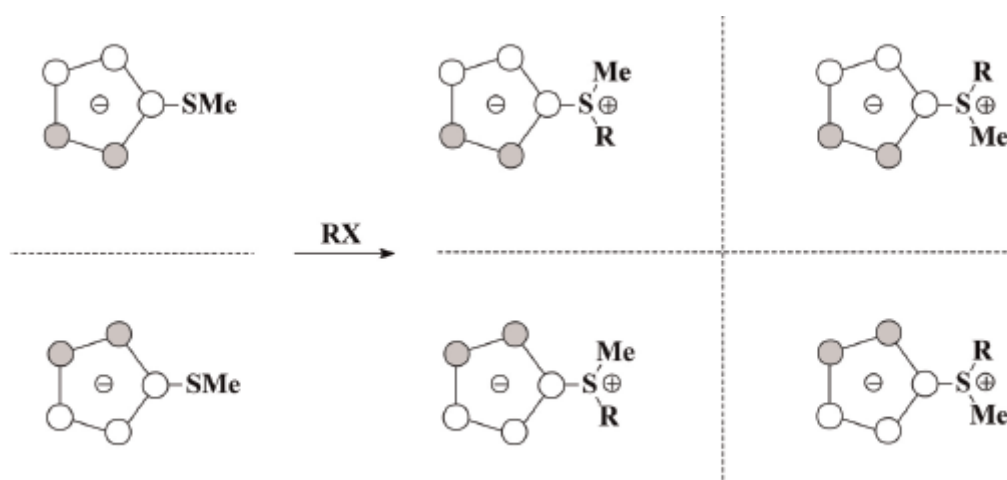


Рис. 24. Образование смеси диастереомеров при алкилировании
[9-MeS-7,8-C₂B₉H₁₁]⁻.

Поскольку второй хиральный центр располагается по соседству с карборановым остовом, последний может оказывать влияние на реакцию алкилирования и приводить к избытку одного из изомеров. Действительно, алкилирование [9-MeS-7,8-C₂B₉H₁₁]⁻ приводит к образованию смеси сульфониевых производных с диастереомерным избытком варьирующимся от 9 до 33 % во всех случаях, за исключением пропаргилхлорида, реакция с которым дает смесь диастереомеров 1 : 1.

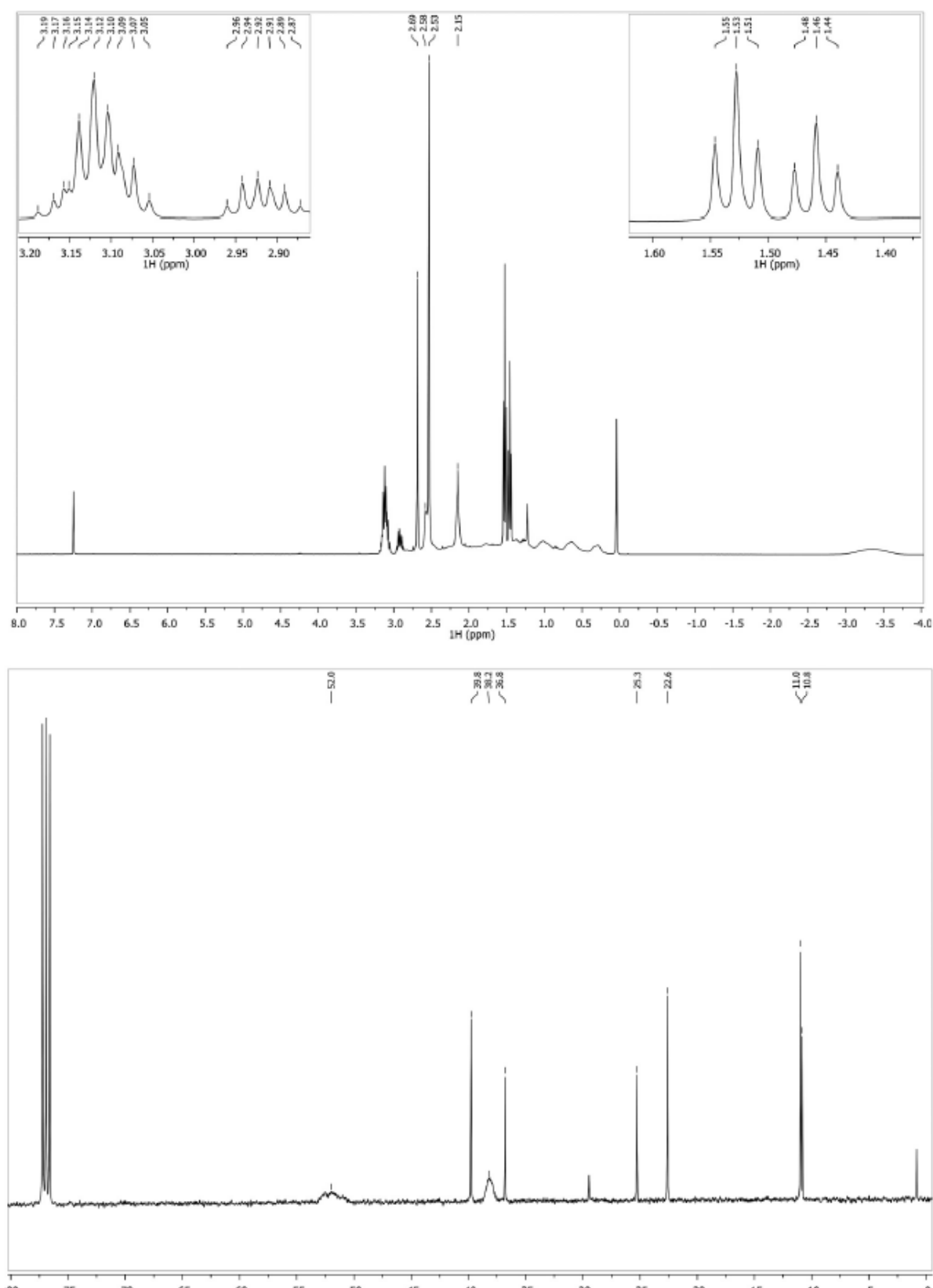


Рис. 25. Спектры ЯМР ¹H и ¹³C [9-Et(Me)S-7,8-C₂B₉H₁₁] (**186**).

Диастереомерный избыток определяли интегрированием сигналов в спектрах ЯМР ^1H и ^{13}C вследствие хорошей дифференциации сигналов α -водородов и α -углеродов сульфониевой группы для разных диастереомеров (Рис. 25). Причина такой сильной дифференциации сигналов α -водородов и α -углеродов не полностью ясна, но, вероятно, она может быть объяснена затрудненным вращением вокруг связи B-S с разными алкильными группами направленными вверх и вниз по отношению к открытой пентагональной грани *нидо*-карборанового остова. В этом случае более высокая электронная плотность на открытой грани должна приводить к слабopольному сдвигу направленных вверх заместителей. Основываясь на этом предположении и анализе спектров ЯМР ^1H и ^{13}C , мы отнесли основные диастереомеры как диастереомеры с направленной вниз метильной группой. Это значит, что атом серы доступнее для электрофильной атаки со стороны открытой грани, чем со стороны полиэдра.

Алкилирование 9-(2-диметиламиноэтил)диметиламмонийно-нидо-карборана. Другой подход был использован для синтеза положительно заряженных производных *нидо*-карборана. Сначала реакцией *нидо*-карборана с тетраметил-этилендиамином в присутствии солей меди(II) получали заряд-компенсированное производное с диметиламино группой на конце боковой цепи **194**, которую затем алкилировали аллилхлоридом и пропаргилбромидом, в результате чего были получены водорастворимые аллильное **195** и пропаргильное **196** производные [319] (схема 221).

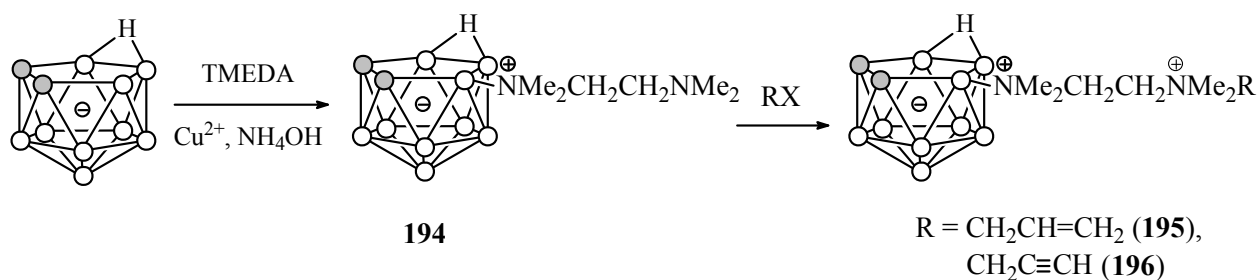


Схема 221

ВЫВОДЫ

1. Разработаны новые эффективные методы синтеза функциональных производных полиэдрических гидридов бора, базирующиеся на модификации первичного заместителя в карборановом (борановом) остове.
2. Предложен новый метод модификации аминопроизводных *клозо*-додекаборатного и *клозо*-декаборатного анионов, основанный на получении их азометиновых производных и их дальнейшей конверсии в монобензиламино производные, который был успешно использован для синтеза их функциональных производных.
3. Разработан новый подход к синтезу функциональных производных *орто*-карборана, основанный на алкилировании его меркаптопроизводного, который был успешно использован для получения ряда кислот, аминов, азидов и аминокислот.
4. Предложен новый подход к синтезу функциональных производных *нидо*-карборана, основанный на модификации связанных с карборановым остовом сульфониевых и аммониевых заместителей.
5. Изучены реакции алкилирования гидроксипроизводных *клозо*-декаборатного и *клозо*-додекаборатного анионов и показана возможность их использования для синтеза функциональных производных.
6. Разработан новый подход к синтезу широкого круга функциональных производных (карбоновых кислот, аминов, азидов, аминокислот) анионных полиэдрических гидридов бора, основанный на раскрытии их циклических оксониевых производных и приводящий к внедрению 5-6 атомного спейсера между борным остовом и концевой функциональной группой.

7. Разработаны препаративные методы синтеза циклических оксониевых производных *клозо*-додекаборатного аниона, 7,8-дикарба-*нидо*-ундекаборатного аниона и бис(дикарболлид) кобальта, являющиеся исходными соединениями для получения их функциональных производных.
8. Предложены способы укорочения боковой цепи образующейся при раскрытии циклических оксониевых производных полиэдрических гидридов бора.
9. Впервые получены аксиально-замещенные производные *клозо*-декаборат аниона со связью бор-кислород, на примере которых продемонстрировано наличие сильного электронного взаимодействия между противоположащими вершинами в борном остове.
10. Обнаружена реакция C-H борирования аренов мостиковым иодониевым производным бис(дикарболлид) кобальта $[\mu-8,8'-I-3,3'-Co(1,2-C_2B_9H_{11})_2]$, приводящая к образованию соответствующих арилпроизводных и установлены основные закономерности ее протекания.
11. На примере кобальт бис(дикарболлидного) аниона по методу Гутманна-Бекетта определена Льюисовская кислотность квази-бориниевого катиона (реакционного интермедиата, образующегося при отрыве гидридного атома водорода от атома бора, в реакциях, протекающих по механизму электрофильно инициируемого нуклеофильного замещения) и установлено, что он является одной из самых сильных известных кислот Льюиса.
12. На основе анализа спектральных данных соединений, как полученных в данной работе, так и описанных в литературе, была определен относительный донорный эффект наиболее устойчивых анионных гидридов бора, который уменьшается в ряду $2-[B_{10}H_{10}]^{2-} > [B_{12}H_{12}]^{2-} \sim 12-[CB_{11}H_{12}]^- \sim 10-[7,8-C_2B_9H_{12}]^- > 8-[3,3'-Co(1,2-C_2B_9H_{11})_2]^- > 1-[B_{10}H_{10}]^{2-}$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные соединения получали по известным методикам: $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{NH}_3]$ [134], $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{1-B}_{10}\text{H}_9\text{NH}_3]$ [125], $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{OH}]$ [179], $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{2-B}_{10}\text{H}_9\text{NMP}]$ [185], $(\text{Et}_3\text{NH})[\text{1-B}_{10}\text{H}_9\text{N}_2]$ [126], $[\text{10-(CH}_2)_4\text{O-7,8-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11}]$ [196], $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{O(CH}_2)_4]$ [200], $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{2-B}_{10}\text{H}_9\text{O(CH}_2)_4]$ [205], $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{2-B}_{10}\text{H}_9\text{O(CH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}]$ [205], $[\text{8,8'-}\mu\text{-I-3,3'-Co(1,2-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10})_2]$ [282], $(\text{Et}_3\text{NH})[\text{1-S-1,2-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{11}]$ [312], $\text{Cs}[\text{9-MeS-7,9-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11}]$ [315].

Общая методика синтеза оснований Шиффа $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{NH=CHR}]$. К раствору 0.40 г (1.0 ммоль) $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{NH}_3]$ и 1.1 ммоль соответствующего альдегида в 6 мл метанола добавили 4 капли 5 % водного раствора гидроксида натрия и реакционную смесь перемешивали в течение 1-4 часов. Выпавший желтый осадок отфильтровали, промыли диэтиловым эфиром и высушили на воздухе. Дополнительную порцию продукта получили добавлением к фильтрату 80 мл диэтилового эфира.

$(\text{Bu}_4\text{N})[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{NH=CHC}_6\text{H}_5]$ ($(\text{Bu}_4\text{N})[\text{1}]$). Выход: 0.35 г (72 %). ЯМР ^1H ($\text{DMCO-}d_6$, м.д.): 12.20 (1H, д, $J = 19.2$ Гц), 8.63 (1H, д, $J = 19.2$ Гц), 8.24 (2H, д, $J = 7.4$ Гц), 7.74 (1H, т, $J = 7.4$ Гц), 7.60 (2H, т, $J = 7.4$ Гц), 3.17 (8H, м, Bu_4N^+), 1.57 (8H, м, Bu_4N^+), 1.31 (8H, м, Bu_4N^+), 0.94 (12H, т, Bu_4N^+). ЯМР ^{13}C ($\text{DMCO-}d_6$, м.д.): 169.4, 135.1, 131.1, 129.4, 106.6. ИК (CHCl_3 , cm^{-1}): 2189, 3253, 3052, 3018, 2962, 2933, 2874, 2490, 1647, 1598, 1582, 1471, 1456, 1381, 1344, 1313, 1217, 1184, 1171, 1103, 1044, 1013, 929, 885, 845, 819, 754, 717, 682, 669. Вычислено для $\text{C}_{23}\text{H}_{54}\text{B}_{12}\text{N}_2$: C, 56.56; H, 11.14; B, 26.56; N, 5.74. Найдено: C, 56.93; H, 11.22; B, 26.59; N, 6.02.

$(\text{Bu}_4\text{N})[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{NH=CHC}_6\text{H}_4\text{-2-OMe}]$ ($(\text{Bu}_4\text{N})[\text{2}]$). Выход: 0.35 г (68 %). ЯМР ^1H ($\text{DMCO-}d_6$, м.д.): 11.58 (1H, д, $J = 19.0$ Гц), 8.85 (1H, д, $J = 19.0$ Гц), 8.18 (1H, д), 7.74 (1H, т), 7.28 (1H, д), 7.14 (1H, т), 3.98 (3H, с), 3.17 (8H, м, Bu_4N^+), 1.57 (8H, м, Bu_4N^+), 1.31 (8H, м, Bu_4N^+), 0.94 (12H, т, Bu_4N^+). ЯМР ^{13}C ($\text{DMCO-}d_6$, м.д.): 164.7,

160.2, 137.3, 130.7, 120.9, 116.9, 112.4, 57.2, 56.1, 22.8, 18.9, 13.2. ИК (CHCl_3 , cm^{-1}): 3317, 3002, 2962, 2875, 2482, 1649, 1604, 1578, 1496, 1472, 1458, 1381, 1341, 1316, 1268, 1252, 1219, 1180, 1169, 1131, 1044, 1014, 893, 880, 836, 754, 718, 683, 666. Вычислено для $\text{C}_{24}\text{H}_{56}\text{B}_{12}\text{N}_2\text{O}$: B, 25.02; N, 5.40. Найдено: B, 24.95; N, 5.67. Светло-желтые монокристаллы $(\text{Bu}_4\text{N})[\mathbf{2}]$, пригодные для рентгеноструктурного анализа были выращены из метанола. Сингония – моноклинная, пространственная группа симметрии $\text{P}2_1/\text{c}$ (No. 14), параметры элементарной ячейки: $a = 10.282(2) \text{ \AA}$, $b = 20.272(5) \text{ \AA}$, $c = 17.052(3) \text{ \AA}$, $\beta = 105.31(2)^\circ$, $V = 3427.9(13) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$.

$(\text{Bu}_4\text{N})[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{NH}=\text{CHC}_6\text{H}_4\text{-4-OMe}]$ ($(\text{Bu}_4\text{N})[\mathbf{3}]$). Выход: 0.33 г (64 %). ЯМР ^1H ($\text{DMSO-}d_6$, м.д.): 11.64 (1H, с), 8.44 (1H, с), 8.17 (2H, д, $J = 9.1 \text{ Гц}$), 7.10 (2H, д, $J = 9.1 \text{ Гц}$), 3.86 (3H, с), 3.15 (8H, м, Bu_4N^+), 1.55 (8H, м, Bu_4N^+), 1.29 (8H, м, Bu_4N^+), 0.91 (12H, т, Bu_4N^+). ЯМР ^{13}C ($\text{DMSO-}d_6$, м.д.): 168.0, 164.8, 133.8, 122.4, 115.0, 57.5, 55.9, 23.0, 19.2, 13.4. ИК (CHCl_3 , cm^{-1}): 3336, 3298, 3269, 3003, 2965, 2876, 2491, 1643, 1601, 1576, 1515, 1480, 1466, 1455, 1432, 1381, 1351, 1313, 1270, 1217, 1176, 1046, 1019, 881, 839, 808, 758, 666.

$(\text{Bu}_4\text{N})[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{NH}=\text{CHC}_6\text{H}_4\text{-4-SMe}]$ ($(\text{Bu}_4\text{N})[\mathbf{4}]$). Выход 0.39 г (73 %). ЯМР ^1H ($\text{DMSO-}d_6$, м.д.): 11.85 (1H, с), 8.48 (1H, с), 8.10 (2H, д, $J = 8.4 \text{ Гц}$), 7.40 (2H, д, $J = 8.4 \text{ Гц}$), 3.16 (8H, м, Bu_4N^+), 2.55 (3H, с), 1.56 (8H, м, Bu_4N^+), 1.29 (8H, м, Bu_4N^+), 0.91 (12H, т, Bu_4N^+). ЯМР ^{13}C ($\text{DMSO-}d_6$, м.д.): 168.0, 148.6, 131.3, 125.8, 125.3, 57.5, 23.0, 19.2, 13.7, 13.4. ИК (CHCl_3 , cm^{-1}): 3333, 3289, 3246, 3003, 2965, 2876, 2490, 1639, 1590, 1558, 1495, 1480, 1449, 1438, 1413, 1381, 1346, 1324, 1307, 1284, 1267, 1216, 1192, 1175, 1091, 1049, 1017, 971, 954, 926, 909, 881, 801, 758, 666.

$(\text{Bu}_4\text{N})[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{NH}=\text{CHC}_6\text{H}_4\text{-4-NMe}_2]$ ($(\text{Bu}_4\text{N})[\mathbf{5}]$). Выход: 0.45 г (84 %). ЯМР ^1H (CDCl_3 , м.д.): 8.60 (1H, д, $J = 19.0 \text{ Гц}$), 8.32 (1H, д, $J = 19.0 \text{ Гц}$), 7.47 (2H, д, $J = 9.1 \text{ Гц}$), 6.68 (2H, д, $J = 9.1 \text{ Гц}$), 3.22 (8H, м, Bu_4N^+), 3.12 (6H, с), 1.61 (8H, м, Bu_4N^+), 1.44 (8H, м, Bu_4N^+), 0.97 (12H, т, Bu_4N^+); ($\text{DMSO-}d_6$, м.д.): 10.78 (1H, д, $J = 18.9 \text{ Гц}$),

8.14 (1H, д, $J = 18.9$ Гц), 7.95 (2H, д, $J = 8.8$ Гц), 6.73 (2H, д, $J = 8.8$ Гц), 3.14 (8H, м, Bu₄N⁺), 3.06 (6H, с), 1.54 (8H, м, Bu₄N⁺), 1.28 (8H, м, Bu₄N⁺), 0.91 (12H, т, Bu₄N⁺). ЯМР ¹³C (CDCl₃, м.д.): 166.6, 154.9, 132.1, 115.9, 111.8, 58.8, 40.2, 24.1, 19.7, 13.8. ИК (CHCl₃, см⁻¹): 3290, 3000, 2964, 2932, 2486, 1630, 1593, 1534, 1471, 1444, 1381, 1358, 1320, 1252, 1218, 1190, 1116, 1098, 1046, 1017, 996, 944, 910, 881, 853, 924, 799, 751, 716, 664. Вычислено для C₂₅H₅₉B₁₂N₃: В, 24.41; N, 7.91. Найдено: В, 24.24; N, 8.05. Желтые игольчатые монокристаллы (Bu₄N)[5]⁺ CHCl₃, пригодные для рентгеноструктурного анализа были выращены из смеси хлороформ-гексан. Сингония – моноклинная, пространственная группа симметрии P2₁/c (No. 14), параметры элементарной ячейки: $a = 11.465(6)$ Å, $b = 21.314(7)$ Å, $c = 16.625(6)$ Å, $\beta = 101.38(3)^\circ$, $V = 3983(3)$ Å³, $Z = 4$.

(Bu₄N)[B₁₂H₁₁NH=CHC₆H₄-4-NHCOMe] ((Bu₄N)[6]). Выход: 0.46 г (84 %). ЯМР ¹H (DMCO-*d*₆, м.д.): 11.75 (1H, д, $J = 19.0$ Гц), 10.48 (1H, с), 8.44 (1H, д, $J = 19.0$ Гц), 8.17 (2H, в, $J = 8.8$ Гц), 7.46 (2H, д, $J = 8.8$ Гц), 3.17 (8H, м, Bu₄N⁺), 2.12 (3H, с), 1.57 (8H, м, Bu₄N⁺), 1.34 (8H, м, Bu₄N⁺), 0.94 (12H, т, Bu₄N⁺). ЯМР ¹³C (DMCO-*d*₆, м.д.): 169.3, 167.9, 145.3, 132.7, 123.7, 118.5, 57.5, 24.3, 23.1, 19.2, 13.5. ИК (CHCl₃, см⁻¹): 3352, 3283, 3256, 3139, 3112, 3074, 3019, 3002, 2963, 2931, 2873, 2487, 1688, 1638, 1604, 1588, 1514, 1472, 1443, 1419, 1378, 1366, 1454, 1323, 1260, 1232, 1216, 1183, 1138, 1126, 1109, 1091, 1059, 1048, 1011, 927, 912, 886, 850, 821, 758, 718, 668, 655, 645, 618. Вычислено для C₂₅H₅₇B₁₂N₃O: C, 55.05; H, 10.15; B, 23.78; N, 7.70. Найдено: C, 54.99; H, 10.75; B, 23.45; N, 7.96.

(Bu₄N)[B₁₂H₁₁NH=CHC₆H₄-4-CN] ((Bu₄N)[7]). Выход: 0.29 г (57 %). ЯМР ¹H (DMCO-*d*₆, м.д.): 12.60 (1H, с), 8.75 (1H, с), 8.37 (2H, д, $J = 8.0$ Гц), 8.05 (2H, д, $J = 8.0$ Гц), 3.12 (8H, м, Bu₄N⁺), 1.55 (8H, м, Bu₄N⁺), 1.29 (8H, м, Bu₄N⁺), 0.92 (12 H, т, Bu₄N⁺). ИК (CHCl₃, см⁻¹): 3287, 3230, 3003, 2963, 2875, 2490, 2235, 1706, 1646,

1608, 1560, 1470, 1412, 1384, 1343, 1278, 1215, 1168, 1109, 1046, 1011, 926, 899, 880, 847, 835, 815, 760, 720, 666.

(Bu₄N)[B₁₂H₁₁NH=CHC₆H₄-4-Br] ((Bu₄N)[8]). Выход: 0.42 г (74 %). ЯМР ¹H (ДМСО-*d*₆, м.д.): 12.31 (1H, с), 8.61 (1H, с), 8.10 (2H, д, *J* = 8.4 Гц), 7.76 (2H, д, *J* = 8.4 Гц), 3.17 (8H, м, Bu₄N⁺), 1.57 (8H, м, Bu₄N⁺, Bu₄N⁺), 1.31 (8H, м), 0.94 (12H, т, Bu₄N⁺). ИК (CHCl₃, см⁻¹): 3299, 3259, 3086, 3019, 2957, 2872, 2481, 1644, 1600, 1587, 1486, 1470, 1407, 1394, 1338, 1330, 1290, 1216, 1184, 1170, 1120, 1070, 1047, 1007, 925, 912, 882, 848, 808, 754, 720, 669.

(Bu₄N)[B₁₂H₁₁NH=CHC₆H₄-4-Cl] ((Bu₄N)[9]). Выход: 0.34 г (65 %). ЯМР ¹H (ДМСО-*d*₆, м.д.): 12.24 (1H, с), 8.61 (1H, с), 8.18 (2H, д, *J* = 8.1 Гц), 7.64 (2H, д, *J* = 8.1 Гц), 3.15 (8H, м, Bu₄N⁺), 1.56 (8H, м, Bu₄N⁺), 1.30 (8H, м, Bu₄N⁺), 0.92 (12H, т, Bu₄N⁺). ИК (CHCl₃, см⁻¹): 3287, 3258, 3088, 3002, 2958, 2873, 2485, 1643, 1595, 1584, 1490, 1471, 1411, 1390, 1341, 1328, 1286, 1216, 1182, 1170, 1121, 1105, 1088, 1048, 1012, 925, 911, 883, 839, 811, 754, 718, 668.

(Bu₄N)[B₁₂H₁₁NH=CHC₆H₃-3,4-OCH₂O] ((Bu₄N)[10]). Выход: 0.39 г (73 %). ЯМР ¹H (ДМСО-*d*₆, м.д.): 11.58 (1H, д, *J* = 18.6 Гц), 8.39 (1H, д, *J* = 18.6 Гц), 7.97 (1H, с), 7.71 (1H, д, *J* = 7.9 Гц), 7.11 (1H, д, *J* = 7.9 Гц), 6.19 (2H, с), 3.15 (8H, м, Bu₄N⁺), 1.55 (8H, м, Bu₄N⁺), 1.29 (8H, м, Bu₄N⁺), 0.92 (12H, т, Bu₄N⁺). ЯМР ¹³C (DMSO-*d*₆, м.д.): 168.0, 153.4, 148.6, 131.4, 123.8, 108.9, 107.2, 102.7, 57.5, 23.1, 19.2, 13.5. ИК (CHCl₃, см⁻¹): 3332, 3305, 3004, 2965, 2934, 2877, 2489, 1643, 1619, 1605, 1505, 1492, 1479, 1459, 1378, 1317, 1266, 1217, 1150, 1112, 1045, 1038, 1016, 931, 881, 854, 801, 756, 720, 667.

(Bu₄N)[B₁₂H₁₁NH=CH-1-C₁₀H₇] ((Bu₄N)[11]). Выход: 0.26 г (48 %). ЯМР ¹H (ДМСО-*d*₆, м.д.): 12.59 (1H, д, *J* = 18.6 Гц), 9.50 (1H, д, *J* = 18.6 Гц), 8.36 (2H, т), 8.13 (2H, д), 7.75 (3H, м), 3.13 (8H, м, Bu₄N⁺), 1.54 (8H, м, Bu₄N⁺), 1.29 (8H, м, Bu₄N⁺), 0.91 (12H, т, Bu₄N⁺). ЯМР ¹³C ЯМР (ДМСО-*d*₆, м.д.): 166.7, 135.4, 133.0, 131.0,

129.4, 129.0, 127.1, 125.4, 124.9, 121.4, 57.5, 23.1, 19.2, 13.5. ИК (CHCl_3 , cm^{-1}): 3283, 3248, 3061, 3019, 3002, 2961, 2934, 2876, 2491, 1637, 1623, 1592, 1574, 1512, 1465, 1372, 1358, 1325, 1266, 1247, 1216, 1180, 1107, 1045, 1014, 925, 881, 857, 797, 754, 669. Вычислено для $\text{C}_{27}\text{H}_{56}\text{B}_{12}\text{N}_2$: C, 60.23; H, 10.48; B, 24.09; N, 5.20. Найдено: C, 60.19; H, 10.35; B, 24.02; N, 5.53.

$(\text{Bu}_4\text{N})[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{NH}=\text{CH}-2-\text{C}_{10}\text{H}_7]$ ($(\text{Bu}_4\text{N})[\mathbf{12}]$). Выход: 0.36 г (67 %). ЯМР ^1H ($\text{DMSO}-d_6$, м.д.): 12.22 (1H, д), 8.79 (1H, с), 8.74 (1H, д), 8.38 (1H, д), 8.07 (3H, т), 7.72 (2H, м), 3.16 (8H, м, Bu_4N^+), 1.57 (8H, м, Bu_4N^+), 1.31 (8H, м, Bu_4N^+), 0.93 (12H, т, Bu_4N^+). ЯМР ^{13}C ($\text{DMSO}-d_6$, м.д.): 169.0, 136.1, 135.5, 132.1, 129.9, 129.7, 129.2, 127.9, 127.6, 123.4, 57.5, 23.1, 19.2, 13.5. ИК (CHCl_3 , cm^{-1}): 3280, 3248, 3019, 3001, 2964, 2932, 2876, 2490, 1637, 1622, 1598, 1470, 1446, 1386, 1366, 1328, 1316, 1270, 1216, 1180, 1128, 1045, 1016, 925, 882, 860, 812, 754, 669. Вычислено для $\text{C}_{27}\text{H}_{56}\text{B}_{12}\text{N}_2$: C, 60.23; H, 10.48; B, 24.09; N, 5.20. Найдено: C, 60.07; H, 10.24; B, 23.54; N, 5.30.

$(\text{Bu}_4\text{N})[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{NH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{Me}]$ ($(\text{Bu}_4\text{N})[\mathbf{13}]$). Выход: 0.17 г (38 %). ЯМР ^1H ($\text{DMSO}-d_6$, м.д.): 11.44 (1H, д, $J = 18.0$ Гц), 8.07 (1H, дд, $J = 18.0$ Гц, $J = 10.0$ Гц), 7.12 (1H, дк, $J = 15.2$ Гц, $J = 6.5$ Гц), 6.46 (1H, ддд, $J = 15.2$ Гц, $J = 10.0$ Гц, $J \sim 1$ Гц), 3.17 (8H, м, Bu_4N^+), 1.96 (3H, д, $J = 6.5$ Гц), 1.58 (8H, м, Bu_4N^+), 1.32 (8H, м, Bu_4N^+), 0.94 (12H, т, Bu_4N^+). ЯМР ^{13}C ($\text{DMSO}-d_6$, м.д.): 169.6, 155.7, 126.4, 57.5, 23.1, 19.2, 13.5. ИК (CHCl_3 , cm^{-1}): 3274, 3256, 3230, 3006, 2964, 2934, 2876, 2494, 1708, 1646, 1483, 1382, 1351, 1260, 1218, 1183, 1154, 1057, 1074, 964, 929, 889, 751, 666.

$(\text{Bu}_4\text{N})[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{NH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{Ph}]$ ($(\text{Bu}_4\text{N})[\mathbf{14}]$). Выход: 0.30 г (59 %). ЯМР ^1H ($\text{DMSO}-d_6$, м.д.): 11.63 (1H, с), 8.26 (1H, д, $J = 9.8$ Гц), 7.85 (1H, д, $J = 15.9$ Гц), 7.54 (5H, м), 7.12 (1H, дд, $J = 15.9$ Гц, $J = 9.8$ Гц), 3.16 (8H, м, Bu_4N^+), 1.56 (8H, м, Bu_4N^+), 1.30 (8H, м, Bu_4N^+), 0.92 (12H, т, Bu_4N^+). ЯМР ^{13}C ($\text{DMSO}-d_6$, м.д.): 169.3, 152.3, 134.2, 131.7, 129.4, 128.7, 121.6, 57.6, 23.0, 19.2, 13.4. ИК (CHCl_3 , cm^{-1}): 3265, 3242,

3054, 3005, 2964, 2935, 2876, 2487, 1630, 1595, 1575, 1482, 1467, 1453, 1316, 1381, 1360, 1323, 1296, 1252, 1218, 1170, 1106, 1052, 1020, 974, 967, 926, 893, 882, 852, 838, 807, 751, 688, 666.

Общая методика восстановления оснований Шиффа до аминов $(Bu_4N)[B_{12}H_{11}NH_2CH_2R]$. Раствор 0.12 г (3.2 ммоль) боргидрида натрия в 2 мл воды добавили к суспензии 1.0 ммоль соответствующего основания Шиффа в 6 мл изопропанола. Реакционную смесь перемешивали в течение 4-6 часов, пока суспензия не стала белой. Осадок отфильтровали, промыли водой и высушили в вакууме. Дополнительная порция продукта была получена подкислением фильтрата 2 каплями конц. соляной кислоты с последующим его выпариванием досуха и экстракцией остатка дихлорметаном.

$(Bu_4N)[B_{12}H_{11}NH_2CH_2C_6H_5]$ $((Bu_4N)[15])$. Выход: 0.48 г (96 %). ЯМР 1H NMR (ДМСО- d_6 , м.д.): 7.41 (2H, д, $J = 7.0$ Гц), 7.30 (3H, м), 6.67 (2H, м), 3.83 (2H, м), 3.16 (8H, м, Bu_4N^+), 1.57 (8H, м, Bu_4N^+), 1.32 (8H, м, Bu_4N^+), 0.94 (12H, т, $J = 6.8$ Hz, Bu_4N^+). ЯМР ^{13}C (ДМСО- d_6 , м.д.): 135.8, 129.1, 128.0, 127.5, 57.5 (Bu_4N^+), 51.4, 23.1 (Bu_4N^+), 19.2 (Bu_4N^+), 13.5 (Bu_4N^+). ЯМР ^{11}B (ДМСО- d_6 , м.д.): -4.2 (1B, с), -16.2 (10B, д), -18.1 (1B, д).

$(Bu_4N)[B_{12}H_{11}NH_2CH_2C_6H_4-2-OMe]$ $((Bu_4N)[16])$. Выход: 0.47 г (90 %). ЯМР 1H (ДМСО- d_6 , м.д.): 7.35 (1H, д), 7.29 (1H, т), 6.99 (1H, д), 6.90 (1H, т), 6.27 (2H, с), 3.85 (2H, с), 3.81 (3H, с), 3.18 (8H, м, Bu_4N^+), 1.58 (8H, м, Bu_4N^+), 1.32 (8H, м, Bu_4N^+), 0.94 (12H, т, Bu_4N^+). ЯМР ^{13}C (ДМСО- d_6 , м.д.): 157.1, 130.1, 129.2, 123.6, 120.0, 110.5, 57.5, 55.4, 46.9, 23.1, 19.2, 13.5. ИК ($CHCl_3$, cm^{-1}): 3355, 3262, 3200, 3001, 2963, 2876, 2486, 1648, 1604, 1578, 1495, 1484, 1466, 1440, 1379, 1340, 1248, 1219, 1169, 1118, 1047, 1010, 946, 893, 880, 824, 756, 665.

$(Bu_4N)[B_{12}H_{11}NH_2CH_2C_6H_4-4-NHCOMe]$ $((Bu_4N)[17])$. Выход: 0.53 г (96 %). ЯМР 1H (ДМСО- d_6 , м.д.): 9.92 (1H, с), 7.49 (2H, д, $J = 8.5$ Гц), 7.31 (2H, д, $J = 8.5$ Гц),

6.52 (2H, c), 3.75 (2H, м), 3.17 (8H, м, Bu₄N⁺), 2.03 (3H, c), 1.58 (8H, м, Bu₄N⁺), 1.31 (8H, м, Bu₄N⁺), 0.94 (12H, т, Bu₄N⁺). ЯМР ¹³C (ДМСО-*d*₆, м.д.): 168.2, 138.6, 129.5, 118.4, 57.5, 51.0, 24.0, 23.1, 19.2, 13.5. ИК (CHCl₃, см⁻¹): 3355, 3288, 3151, 3002, 2964, 2876, 2493, 1675, 1598, 1522, 1480, 1471, 1455, 1414, 1380, 1318, 1289, 1260, 1217, 1183, 1052, 1011, 881, 834, 754, 666.

(Bu₄N)[B₁₂H₁₁NH₂CH₂C₆H₄-4-CN] ((Bu₄N)[18]). Выход: 0.44 г (85 %). ЯМР ¹H (MeOH-*d*₄, ppm): 7.72 (2H, д, *J* = 8.2 Гц), 7.58 (2H, д, *J* = 8.2 Гц), 4.08 (2H, c), 3.24 (8H, м, Bu₄N⁺), 1.67 (8H, м, Bu₄N⁺), 1.41 (8H, м, Bu₄N⁺), 1.02 (12H, т, Bu₄N⁺); (ацетон-*d*₆, м.д.): 7.77 (4H, c), 6.25 (2H, c), 4.27 (2H, м), 3.44 (8H, м, Bu₄N⁺), 1.82 (8H, м, Bu₄N⁺), 1.44 (8H, м, Bu₄N⁺), 0.98 (12H, т, Bu₄N⁺). ИК (CHCl₃, см⁻¹): 3282, 3176, 3113, 3003, 2964, 2875, 2495, 2231, 1610, 1570, 1470, 1416, 1380, 1266, 1217, 1169, 1130, 1108, 1052, 1004, 946, 882, 846, 819, 754, 715, 666.

(Bu₄N)₂[B₁₂H₁₁NHCH₂C₆H₄-4-CN] ((Bu₄N)₂[18']). Реакцию проводили, как описано выше, но с использованием 1.20 г (32 ммоль) NaBH₄. Выход: 0.36 г (48 %). ЯМР ¹H (ДМСО-*d*₆, м.д.): 7.76 (2H, д, *J* = 8.2 Гц), 7.60 (2H, д, *J* = 8.2 Гц), 5.60 (1H, c), 3.88 (2H, c), 3.15 (16H, м, Bu₄N⁺), 1.55 (16H, м, Bu₄N⁺), 1.29 (16 H, м, Bu₄N⁺), 0.92 (24 H, т, Bu₄N⁺). ЯМР ¹³C (ДМСО-*d*₆): 140.4, 130.6, 128.7, 117.6, 108.9, 56.2, 49.4, 21.7, 17.9, 12.1. ИК (CHCl₃, см⁻¹): 3330, 3222, 3124, 3003, 2964, 2886, 2490, 2231, 1610, 1576, 1480, 1359, 1217, 1151, 1108, 1055, 1010, 881, 845, 817, 754, 666.

(Bu₄N)[B₁₂H₁₁NH₂CH₂C₆H₃-3,4-OCH₂O] ((Bu₄N)[19]). Выход: 0.49 г (91 %). ЯМР ¹H (ДМСО-*d*₆, м.д.): 7.04 (1H, c), 6.81 (2H, c), 6.56 (2H, c), 5.97 (2H, c), 3.71 (2H, c), 3.15 (8H, м, Bu₄N⁺), 1.55 (8H, м, Bu₄N⁺), 1.29 (8H, м, Bu₄N⁺), 0.92 (12H, т, Bu₄N⁺). ЯМР ¹³C (ДМСО-*d*₆, м.д.): 146.9, 146.6, 129.8, 122.7, 109.6, 107.7, 100.9, 57.5, 51.3, 23.1, 19.2, 13.5. ИК (CHCl₃, см⁻¹): 3284, 3225, 3189, 3127, 3004, 2965, 2934, 2870, 2490, 1640, 1603, 1579, 1505, 1489, 1481, 1468, 1448, 1381, 1344, 1288, 1270, 1255, 1216, 1198, 1117, 1106, 1042, 1008, 976, 930, 896, 878, 865, 820, 757, 720, 666.

(Bu₄N)[B₁₂H₁₁NH₂CH₂C₆H₄-4-NH₂] ((Bu₄N)[20]). Раствор 1.10 г (2.0 ммоль) (Bu₄N)[17] в 150 мл 2 М раствора NaOH в этаноле кипятили в атмосфере азота в течение ночи. Раствор охладили до комнатной температуры и нейтрализовали добавлением соляной кислоты. Реакционную смесь упарили досуха, остаток обработали 100 мл воды и дважды экстрагировали 200 мл дихлорметана. Органический слой высушили над MgSO₄ и упарили в вакууме, получив 0.87 г (95 %) светло-желтого продукта. ЯМР ¹H (DMCO-*d*₆, м.д.): 7.02 (2H, д, *J* = 8.4 Гц), 6.46 (2H, д, *J* = 8.4 Гц), 6.34 (2H, с), 5.04 (2H, с), 3.63 (2H, т), 3.16 (8H, м, Bu₄N⁺), 1.57 (8H, м, Bu₄N⁺), 1.31 (8H, м, Bu₄N⁺), 0.93 (12H, т, Bu₄N⁺). ЯМР ¹³C (DMCO-*d*₆, м.д.): 148.2, 130.1, 122.8, 113.2, 57.5, 51.4, 23.1, 19.2, 13.5. ИК (CHCl₃, см⁻¹): 3370, 3208, 3003, 2964, 2932, 2876, 2491, 1623, 1520, 1480, 1469, 1381, 1287, 1217, 1182, 1051, 1010, 882, 830, 754, 666.

(Bu₄N)[B₁₂H₁₁NH₂CH₂C₆H₄-4-COOH] ((Bu₄N)[21]). К раствору 0.80 г (1.55 ммоль) (Bu₄N)[18] в 75 мл метанола добавили раствор 8.0 г NaOH в 25 мл воды и реакционную смесь кипятили в течение ночи. Раствор охладили до комнатной температуры и довели до pH 3 добавлением соляной кислоты. Реакционную смесь упарили досуха, остаток обработали 200 мл воды и дважды экстрагировали 200 мл дихлорметана. Органический слой высушили над MgSO₄ и упарили в вакууме, получив 0.77 г (93 %) продукта. ЯМР ¹H (ацетон-*d*₆, м.д.): 8.01 (2H, д, *J* = 8.2 Гц), 7.65 (2H, д, *J* = 8.2 Гц), 6.19 (2H, с), 4.25 (2H, м), 3.44 (8H, м, Bu₄N⁺), 1.82 (8H, м, Bu₄N⁺), 1.48 (8H, м, Bu₄N⁺), 0.98 (12H, т, Bu₄N⁺). ЯМР ¹³C (ацетон-*d*₆, м.д.): 167.4, 141.8, 131.2, 130.6, 130.0, 59.4, 52.5, 24.4, 20.3, 13.8. ИК (ваз. масло, см⁻¹): 3281, 3190, 3120, 2922, 2484, 1682, 1616, 1575, 1515, 1469, 1427, 1372, 1345, 1313, 1290, 1262, 1218, 1182, 1130, 1006, 1051, 1002, 986, 968, 903, 883, 864, 833, 792, 761, 739, 716, 706, 652, 638. Вычислено для C₂₄H₅₆B₁₂N₂O₂: B, 24.27; N, 5.24. Найдено: B, 24.39; N, 5.07.

(Bu₄N)[B₁₂H₁₁NH₂CH₂C₆H₄-4-NCS] ((Bu₄N)[22]). Тиофосген (65 мкл, 0.85 ммоль) добавили к тщательно перемешиваемой смеси 0.55 г (4.0 ммоль) K₂CO₃ в растворе 0.40 г (0.80 ммоль) (Bu₄N)[20] в 30 мл дихлорометана и реакционную смесь перемешивали в течение ночи. К реакционной смеси добавили 10 мл воды и перемешивали в течение 1 часа. Органический слой отделили, высушили над MgSO₄ и упарили досуха, получив 0.38 г (89 %) продукта. ЯМР ¹H (DMCO-*d*₆, м.д.): 7.48 (2H, д, *J* = 8.5 Гц), 7.36 (2H, д, *J* = 8.5 Гц), 6.76 (2H, с), 3.83 (2H, т), 3.15 (8H, м, Bu₄N⁺), 1.55 (8H, м, Bu₄N⁺), 1.29 (8H, м, Bu₄N⁺), 0.92 (12H, т, Bu₄N⁺). ИК (CHCl₃, см⁻¹): 3284, 3199, 3125, 3066, 3004, 2965, 2934, 2873, 2493, 2109, 1608, 1577, 1507, 1479, 1472, 1460, 1420, 1378, 1372, 1309, 1288, 1256, 1217, 1166, 1108, 1050, 1008, 978, 926, 899, 886, 845, 798, 757, 720, 666.

K[B₁₂H₁₁NH₂CH₂C₆H₄-4-NCS] (K[22]). Раствор 1.01 г (2.0 ммоль) (Bu₄N)[20] в 50 мл метанола пропустили через колонку с промытой метанолом ионообменной смолой Amberlite IR-120(H⁺). Элюат нейтрализовали до pH 7 добавлением твердого K₂CO₃ и упарили досуха в вакууме. Остаток высушили над P₂O₅ и растворили в 50 мл свежее-перегнанного ацетонитрила. К этому раствору добавили 1.38 г (10.0 ммоль) K₂CO₃ и 153 мкл (2.0 ммоль) тиофосгена. Реакционную смесь перемешивали в течение ночи и отфильтровали. Фильтрат упарили досуха в вакууме, получив 0.64 г (93 %) продукта. ЯМР ¹H NMR (DMCO-*d*₆, м.д.): 7.48 (2H, д, *J* = 8.4 Гц), 7.36 (2H, д, *J* = 8.4 Гц), 6.74 (2H, с), 3.81 (2H, т), 2.0-0.0 (11H, ш.м.). ИК (ваз. масло, см⁻¹): 3197 (NH), 3123 (NH), 2489 (BH), 2188 (NCS), 2136 (NCS), 1600(NH₂).

(Et₃NH)[2-B₁₀H₉NCCH₃]. К раствору 2.00 г (6.2 ммоль) (Et₃NH)₂[B₁₀H₁₀] в 50 мл ацетонитрила добавили 10 мл трифторуксусной кислоты. Реакционную смесь при перемешивании нагревали 2 часа до 60 °C, наблюдая выделение водорода. Раствор осторожно (при охлаждении) сконцентрировали под вакуумом. Выпавший

кристаллический осадок отфильтровали и высушили на воздухе, получив 1.50 г (93 %) продукта. ЯМР ^1H ($\text{DMCO}-d_6$, м.д.): 3.09 (6H, м, $\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$), 2.68 (3H, с, $-\text{N}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$), 1.16 (9H, т, $\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$). ЯМР ^{13}C ($\text{DMCO}-d_6$, м.д.): 115.4 ($-\text{N}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$), 45.7 ($\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$), 8.6 ($\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$), 3.2 ($-\text{N}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$). ИК (CH_2Cl_2 , cm^{-1}): 3081 (с, νNH , Et_3NH^+), 3019 (ср), 2976 (ср), 2907 (ср), 2859 (сл), 2790 (сл), 2721 (сл), 2663 (сл), 2537 (ср, νBH), 2505 (с, νBH), 2471 (с, νBH), 2348 (ср, $\nu\text{C}\equiv\text{N}$), 1672 (сл), 1474 (ср), 1463 (ср), 1452 (ср), 1435 (сл), 1405 (ср), 1396 (ср), 1380 (сл), 1364 (ср), 1298 (сл), 1216 (с), 1173 (ср), 1157 (ср), 1087 (сл), 1073 (ср), 1059 (сл), 1032 (ср), 1001 (ср), 930 (сл), 893 (сл), 879 (сл), 836 (ср), 809 (сл), 757 (с), 668 (ср).

$(\text{Et}_3\text{NH})[\text{2-B}_{10}\text{H}_9\text{NH}_2\text{COCH}_3]$ ($(\text{Et}_3\text{NH})[\text{23}]$). Раствор 0.40 г (1.5 ммоль) $(\text{Et}_3\text{NH})[\text{2-B}_{10}\text{H}_9\text{NCCH}_3]$ в 40 мл воды перемешивали при комнатной температуре в течение 6 часов. Растворитель отогнали в вакууме и остаток высушили над P_2O_5 , получив 0.41 г (96 %) продукта. ЯМР ^1H ($\text{DMCO}-d_6$, м.д.): 9.62 (0.44H, с, $\text{NH}=\text{C}(\text{OH})\text{CH}_3$), 8.82 (1.12H, с, NH_2COCH_3), 7.98 (0.44H, с, $\text{NH}=\text{C}(\text{OH})\text{CH}_3$), 2.15 (1.32H, с, $\text{NH}=\text{C}(\text{OH})\text{CH}_3$), 2.06 (1.68H, с, NH_2COCH_3). ЯМР ^{11}B ($\text{DMCO}-d_6$, м.д.): 1.9 (0.56B, д, $J = 148$ Гц), -0.5 (0.44B, д, $J = 147$ Гц), -3.5 (0.44B, д, $J = 140$ Гц), -6.3 (0.56B, д, $J = 140$ Гц), -14.8 (0.44B, с), -17.4 (0.56B, с), -25.6 (4B, м), -28.9 (3B, м). ИК (ваз. масло, cm^{-1}): 3569 (сл), 3332 (с, νNH , NH_2COMe), 3093 (с, νNH , Et_3NH^+), 2955 (с), 2923 (с), 2854 (с), 2727 (сл), 2679 (сл), 2472 (с, νBH), 1652 (с), 1513 (ср), 1461 (с), 1431 (ср), 1402 (ср), 1375 (с), 1309 (сл), 1291 (сл), 1238 (с), 1203 (ср), 1182 (ср), 1172 (ср), 1153 (ср), 1119 (ср), 1084 (сл), 1053 (ср), 1031 (ср), 1002 (ср), 994 (ср), 936 (сл), 896 (сл), 838 (ср), 791 (ср), 724 (ср), 706 (сл), 674 (ср), 666 (ср).

$(\text{Bu}_4\text{N})[\text{2-B}_{10}\text{H}_9\text{NH}_2\text{COCH}_3]$ ($(\text{Bu}_4\text{N})[\text{23}]$). Раствор 0.26 г (1.0 ммоль) $(\text{Et}_3\text{NH})[\text{2-B}_{10}\text{H}_9\text{NCCH}_3]$ в 20 мл воды перемешивали при комнатной температуре в течение 6 часов. К раствору добавили 0.32 г (1.0 ммоль) $\text{of Bu}_4\text{NBr}$ в 10 мл воды. Выпавший осадок отфильтровали и высушили в вакууме над P_2O_5 . Перекристаллизацией из

метанола получили желтые монокристаллы $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{23}]$, пригодные для рентгеноструктурного анализа. Сингония – моноклинная, пространственная группа симметрии $P2_1/c$ (No. 14), параметры элементарной ячейки: $a = 13.106(3) \text{ \AA}$, $b = 11.474(3) \text{ \AA}$, $c = 18.185(4) \text{ \AA}$, $\beta = 99.421(6)^\circ$, $V = 2697.9(11) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$.

$(\text{Bu}_4\text{N})[\text{2-B}_{10}\text{H}_9\text{NH}_3]$. А. 0.28 г (1.0 ммоль) $(\text{Et}_3\text{NH})[\text{23}]$ в 70 мл 2 М раствора NaOH в этаноле нагревали в течение 12 часов. Затем к этому раствору добавили 0.48 г (1.5 ммоль) Bu_4NBr , растворённого в 10 мл воды. Реакционную смесь довели до pH 6 добавлением 1 М соляной кислоты. Затем смесь дважды экстрагировали 100 мл дихлорметана. Органическую фазу высушили над Na_2SO_4 , отфильтровали, затем растворитель отогнали под вакуумом. Осадок перекристаллизовали из этанола и высушили над P_2O_5 . Получили 0.33 г (88%) продукта. Б. К раствору 5.33 г (16.5 ммоль) $(\text{Et}_3\text{NH})_2[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$ в 50 мл ацетонитрила добавили 20 мл трифторуксусной кислоты и нагревали до 60°C в течение 4 часов. Раствор охладили до -30°C и упарили досуха при пониженном давлении. Остаток растворили в 100 мл 2 М NaOH в этаноле и кипятили в течение 12 часов. К полученному раствору добавили 6.5 г (19.8 ммоль) Bu_4NBr в 50 мл воды. Реакционную смесь довели до pH 6 добавлением 1 М соляной кислоты и дважды экстрагировали 100 мл дихлорметана. Органическую фазу высушили над Na_2SO_4 , отфильтровали и упарили досуха при пониженном давлении. Полученный остаток перекристаллизовали из этанола и высушили над P_2O_5 . Получили 5.38 г (85 %) продукта. ЯМР ^{11}B (метанол- d_4 , м.д.): -2.07 (1В, В(10), д, $J = 141$ Гц), -3.80 (1В, В(1), д, $J = 146$ Гц), -15.49 (1В, В(2), с), -25.27 (2В, В(7,8), д, $J = 145$ Гц), -26.77 (2В, В(3,5), д, $J = 180$ Гц), -30.08 (2В, В(6,9), д, $J = 129$ Гц), -31.60 (1В, В(4), д, $J = 170$ Гц). ИК (ваз. масло, см^{-1}): 3736, 3208, 2900, 2472, 2440, 2324, 1652, 1588, 1484, 1380, 1396, 1148, 1108, 1016, 976, 880, 736, 665.

Общая методика синтеза оснований Шиффа (Bu₄N)[1-B₁₀H₉NH=CHR]. К

раствору 0.37 г (1.0 ммоль) (Bu₄N)[1-B₁₀H₉NH₃] и 1.1 ммоль соответствующего альдегида в 6 мл метанола добавили 5-6 капель 5% водного раствора гидроксида натрия и реакционную смесь перемешивали в течение 1-4 часов. Выпавший желтый осадок отфильтровали, промыли диэтиловым эфиром и высушили на воздухе.

(Bu₄N)[1-B₁₀H₉NH=CHC₆H₅]. Выход: 0.41 г (88 %). ЯМР ¹H (ДМСО-*d*₆, м.д.): 13.42 (1H, д, *J* = 16.0 Гц), 9.29 (1H, д, *J* = 16.0 Гц), 8.36 (2H, д), 7.75 (1H, т), 7.70 (2H, т), 3.17 (8H, м, Bu₄N⁺), 1.56 (8H, м, Bu₄N⁺), 1.32 (8H, м, Bu₄N⁺), 0.97 (12H, т, Bu₄N⁺). ЯМР ¹³C (ДМСО-*d*₆, м.д.): 168.4, 134.8, 130.6, 130.5, 129.9, 57.9 (Bu₄N⁺), 23.3 (Bu₄N⁺), 19.4 (Bu₄N⁺), 13.8 (Bu₄N⁺). ЯМР ¹¹B (метанол-*d*₄, м.д.): 11.0 (1B, с), 5.0 (1B, д, *J* = 141 Гц), -24.1 (4B, д, *J* = 115 Гц), -27.3 (4B, д, *J* = 120 Гц). ИК (CH₂Cl₂, см⁻¹): 3324, 3266, 3233, 2995, 2965, 2932, 2877, 2476, 1633, 1599, 1482, 1473, 1454, 1420, 1382, 1346, 1319, 1219, 1184, 1153, 1043, 1024, 1005, 928, 884, 750, 683, 666. Вычислено для C₂₃H₅₂B₁₀N₂: B, 21.23; C, 59.44; H, 11.28; N, 6.03. Найдено: B, 21.08; C, 58.97; H, 11.37; N, 5.91.

(Bu₄N)[1-B₁₀H₉NH=CHC₆H₄-2-OMe] ((Bu₄N)[24]). Выход: 0.33 г (67 %). ЯМР ¹H (ДМСО-*d*₆, м.д.): 12.92 (1H, д, *J* = 19.0 Гц), 9.43 (1H, д, *J* = 19.0 Гц), 8.34 (1H, д), 7.73 (1H, т), 7.32 (1H, д), 7.20 (1H, т), 4.02 (3H, с), 3.15 (8H, м, Bu₄N⁺), 1.55 (8H, м, Bu₄N⁺), 1.29 (8H, м, Bu₄N⁺), 0.92 (12H, т, Bu₄N⁺). ЯМР ¹³C (ДМСО-*d*₆, м.д.): 163.5, 160.1, 136.8, 130.2, 121.4, 118.2, 112.8, 57.5 (Bu₄N⁺), 56.5, 23.0 (Bu₄N⁺), 19.2 (Bu₄N⁺), 13.5 (Bu₄N⁺). ЯМР ¹¹B (метанол-*d*₄, м.д.): 11.3 (1B, с), 1.8 (1B, д, *J* = 141 Гц), -25.7 (4B, д, *J* = 128 Гц), -29.2 (4B, д, *J* = 115 Гц). ИК (CH₂Cl₂, см⁻¹): 3310, 2994, 2964, 2876, 2472, 1628, 1602, 1576, 1495, 1480, 1469, 1438, 1381, 1348, 1314, 1270, 1249, 1218, 1180, 1166, 1129, 1107, 1038, 1009, 879, 842, 754, 665. Вычислено для

C₂₄H₅₄B₁₀N₂O: B, 21.85; C, 58.26; H, 11.00; N, 5.66. Найдено: B, 22.06; C, 57.86; H, 10.76; N, 5.57.

(Bu₄N)[1-B₁₀H₉NH=CHC₆H₄-4-NHCOMe] ((Bu₄N)[25]). Выход: 0.41 г (78 %). ЯМР ¹H (DMCO-*d*₆, м.д.): 12.99 (1H, д, *J* = 17.2 Гц), 10.48 (1H, с), 9.07 (1H, д, *J* = 17.2 Гц), 8.26 (2H, д, *J* = 8.8 Гц), 7.80 (2H, д, *J* = 8.8 Гц), 3.13 (8H, м, Bu₄N⁺), 2.11 (3H, с), 1.54 (8H, м, Bu₄N⁺), 1.28 (8H, м, Bu₄N⁺), 0.91 (12H, т, Bu₄N⁺). ЯМР ¹³C (DMCO-*d*₆, м.д.): 169.4, 166.8, 144.7, 131.8, 124.3, 118.9, 57.6 (Bu₄N⁺), 24.4, 23.1 (Bu₄N⁺), 19.3 (Bu₄N⁺), 13.6 (Bu₄N⁺). ЯМР ¹¹B (ацетон-*d*₆, м.д.): 9.7 (1B, с), 5.4 (1B, д, *J* = 147 Гц), -24.6 (4B, д, *J* = 128 Гц), -28.0 (4B, д, *J* = 131 Гц). ИК (CH₂Cl₂, см⁻¹): 3335, 3263, 3209, 3020, 2994, 2963, 2939, 2876, 2524, 2483, 2456, 1692, 1634, 1606, 1589, 1516, 1471, 1422, 1370, 1323, 1262, 1216, 1181, 1052, 1005, 881, 825, 755, 668. Вычислено для C₂₅H₅₅B₁₀N₃O: B, 20.72; C, 57.54; H, 10.62; N, 8.05. Найдено: B, 21.02; C, 57.30; H, 10.21; N, 7.83.

Общая методика восстановления оснований Шиффа до аминов (Bu₄N)[1-B₁₀H₉NH₂CH₂R]. К 0.5 ммоль основания Шиффа в 5 мл смеси метанол-вода (4:1) добавили 0.06 г (1.5 ммоль) NaBH₄ и перемешивали в течение 30-60 минут до обесцвечивания реакционной смеси. Реакционную смесь довели до pH 5 добавлением 1 М соляной кислоты и перемешивали в течение 30 минут. Полученный раствор упарили досуха, остаток обработали 15 мл воды и 15 мл дихлорметана, водная фаза была дополнительно экстрагирована 20 мл дихлорметана. Органическую фазу объединили, высушили над MgSO₄, отфильтровали и упарили досуха.

(Bu₄N)[1-B₁₀H₉NH₂CH₂C₆H₅]. Выход: 0.22 г (94 %). ЯМР ¹H (DMCO-*d*₆, м.д.): 7.99 (2H, м), 7.58 (2H, д, *J* = 7.6 Гц), 7.38 (2H, д, *J* = 7.6 Гц), 7.32 (1H, д, *J* = 7.2 Гц), 4.42 (2H, м), 3.12 (8H, м, Bu₄N⁺), 1.53 (8H, м, Bu₄N⁺), 1.28 (8H, м, Bu₄N⁺), 0.90 (12H, м, Bu₄N⁺). ЯМР ¹³C (DMCO-*d*₆, м.д.): 136.6, 129.3, 128.6, 128.1, 57.9 (Bu₄N⁺), 54.2,

23.3 (Bu₄N⁺), 19.5 (Bu₄N⁺), 13.8 (Bu₄N⁺). ЯМР ¹¹B (метанол-*d*₄, м.д.): 11.2 (1В, с), -3.2 (1В, д, *J* = 143 Гц), -28.5 (4В, д, *J* = 128 Гц), -31.0 (4В, д, *J* = 122 Гц). ИК (CH₂Cl₂, см⁻¹): 3519, 3281, 3182, 3113, 2992, 2965, 2876, 2472, 1603, 1570, 1497, 1480, 1458, 1382, 1348, 1319, 1265, 1218, 1184, 1155, 1108, 1058, 1024, 976, 923, 882, 798, 755, 700, 665. Вычислено для C₂₃H₅₄B₁₀N₂: В, 23.16; С, 59.18; Н, 11.66; N, 6.00. Найдено: В, 22.76; С, 58.76; Н, 11.28; N, 6.20.

(Bu₄N)[1-B₁₀H₉NH₂CH₂C₆H₄-2-OMe] ((Bu₄N)[26]). Выход: 0.23 г (93 %). ЯМР ¹H (ДМСО-*d*₆, м.д.): 7.78 (2H, с), 7.62 (1H, д), 7.35 (1H, т), 7.06 (1H, д), 6.99 (1H, т), 4.47 (2H, с), 3.87 (3H, с), 3.17 (8H, м, Bu₄N⁺), 1.57 (8H, м, Bu₄N⁺), 1.33 (8H, м), 0.94 (12H, т, *J* = 14.6 Гц). ЯМР ¹³C (ДМСО-*d*₆, м.д.): 157.4, 130.1, 129.6, 124.4, 120.5, 110.9, 57.8 (Bu₄N⁺), 55.8, 49.2, 23.3 (Bu₄N⁺), 19.5 (Bu₄N⁺), 13.8 (Bu₄N⁺). ЯМР ¹¹B (метанол-*d*₄, м.д.): 10.7 (1В, с), -0.7 (1В, д, *J* = 139 Гц), -27.1 (4В, д, *J* = 115 Гц), -29.0 (4В, д, *J* = 148 Гц). ИК (CH₂Cl₂, см⁻¹): 3527, 3289, 3252, 3195, 2992, 2965, 2876, 2467, 1605, 1580, 1495, 1483, 1466, 1439, 1381, 1309, 1292, 1247, 1218, 1180, 1164, 1118, 1049, 1029, 981, 933, 882, 753, 665. Вычислено для C₂₄H₅₆B₁₀N₂O: В, 21.76; С, 58.02; Н, 11.36; N, 5.61. Найдено: В, 21.08; С, 57.91; Н, 11.50; N, 5.51.

(Bu₄N)[1-B₁₀H₉NH₂CH₂C₆H₄-4-NHCOMe] ((Bu₄N)[27]). Выход: 0.24 г (92 %). ЯМР ¹H (метанол-*d*₄, м.д.): 7.63 (2H, д, *J* = 8.4 Гц), 7.56 (2H, д, *J* = 8.4 Гц), 4.59 (2H, с), 3.23 (8H, м, Bu₄N⁺), 2.14 (3H, с), 1.66 (8H, м, Bu₄N⁺), 1.42 (8H, м, Bu₄N⁺), 1.02 (12H, т, Bu₄N⁺). ЯМР ¹H (ДМСО-*d*₆, м.д.): 9.98 (1H,с), 7.93 (2H, м), 7.55 (2H, д, *J* = 8.8 Гц), 7.50 (2H, д, *J* = 8.8 Гц), 4.35 (2H, м), 3.13 (8H, м, Bu₄N⁺), 2.03 (3H, с), 1.54 (8H, м, Bu₄N⁺), 1.28 (8H, м, Bu₄N⁺), 0.91 (12H, м, Bu₄N⁺). ЯМР ¹³C (метанол-*d*₄, м.д.): 171.7, 139.2, 133.2, 130.6, 121.3, 59.6 (Bu₄N⁺), 55.1, 24.9 (Bu₄N⁺), 23.9, 20.7 (Bu₄N⁺), 14.0 (Bu₄N⁺). ЯМР ¹¹B (метанол-*d*₄, м.д.): 11.1 (1В, с), -3.1 (1В, д, *J* = 131 Гц), -28.4 (4В, д, *J* = 122 Гц), -30.9 (4В, д, *J* = 119 Гц). ИК (CH₂Cl₂, см⁻¹): 3516, 3338, 3284, 3188, 3108, 2993, 2965, 2876, 2471, 1673, 1600, 1568, 1526, 1481, 1415, 1380, 1319,

1260, 1218, 1184, 1152, 1108, 1025, 982, 926, 882, 836, 757, 666. Вычислено для $C_{25}H_{57}B_{10}N_3O$: В, 20.64; С, 57.32; Н, 10.97; N, 8.02. Найдено: В, 20.70; С, 57.11; Н, 10.47; N, 7.98.

Общая методика синтеза оснований Шиффа $(Bu_4N)[2-B_{10}H_9NH=CHR]$. К раствору 0.37 г (1.0 ммоль) $(Bu_4N)[2-B_{10}H_9NH_3]$ и 1.1 ммоль соответствующего альдегида в 6 мл метанола добавили 5-6 капель 5% водного раствора гидроксида натрия и реакционную смесь перемешивали в течение 1-4 часов. Выпавший желтый осадок отфильтровали, промыли диэтиловым эфиром и высушили на воздухе.

$(Bu_4N)[2-B_{10}H_9NH=CHC_6H_5]$ $((Bu_4N)[28])$. Выход: 0.30 г (65 %). ЯМР 1H (ДМСО- d_6 , м.д.): 12.10 (1H, с), 8.14 (1H, с), 8.00 (2H, д), 7.63 (1H, т), 7.51 (2H, т), 3.14 (8H, м, Bu_4N^+), 1.54 (8H, м, Bu_4N^+), 1.29 (8H, м, Bu_4N^+), 0.91 (12H, т, Bu_4N^+). ЯМР ^{13}C (ДМСО- d_6 , м.д.): 167.0, 134.4, 130.3, 129.7, 129.4, 57.6 (Bu_4N^+), 23.2 (Bu_4N^+), 19.3 (Bu_4N^+), 13.6 (Bu_4N^+). ЯМР ^{11}B (метанол- d_4 , м.д.): -0.3 (1В, д), -1.8 (1В, д), -12.1 (1В, с), -24.8 (2В, д), -26.3 (2В, д), -28.8 (3В, д). ИК (CH_2Cl_2 , cm^{-1}): 3230 (ср), 3203 (ср), 3053 (ср), 2965 (с), 2877 (с), 2504 (с), 2471 (ос), 1638 (с), 1600 (ср), 1478 (с), 1452 (ср), 1416 (ср), 1382 (ср), 1345 (ср), 1266 (с), 1218 (ср), 1151 (сл), 1105 (сл), 1034 (ср), 1003 (ср), 977 (ср), 895 (ср), 737 (с), 703 (с).

$(Bu_4N)[2-B_{10}H_9NH=CHC_6H_4-2-OMe]$ $((Bu_4N)[29])$. Выход: 0.29 г (59 %). ЯМР 1H (ДМСО- d_6 , м.д.): 11.54 (1H, д, $J = 19.2$ Гц), 8.40 (1H, д, $J = 19.2$ Гц), 7.99 (1H, д, $J = 8.0$ Гц), 7.62 (1H, т, $J = 8.0$ Гц), 7.19 (1H, д, $J = 8.8$ Гц), 7.05 (1H, т, $J = 8.8$ Гц), 3.90 (3H, с), 3.15 (8H, м, Bu_4N^+), 1.55 (8H, м, Bu_4N^+), 1.30 (8H, м, Bu_4N^+), 0.92 (12H, т, Bu_4N^+). ЯМР ^{13}C (ДМСО- d_6 , м.д.): 163.1, 159.6, 136.5, 130.2, 121.0, 117.5, 112.5, 57.5 (Bu_4N^+), 56.3, 23.1 (Bu_4N^+), 19.2 (Bu_4N^+), 13.5 (Bu_4N^+). ЯМР ^{11}B (ДМСО- d_6 , м.д.): 1.8 (1В, д, $J = 145$ Гц), -1.1 (1В, д, $J = 145$ Гц), -10.8 (1В, с), -23.0 (4В, м), -27.0 (3В, м). ^{11}B ЯМР (метанол- d_4 , м.д.): 2.1 (1В, д, $J = 143$ Гц), -1.3 (1В, д, $J = 145$ Гц), -11.4

(1В, с), -23.1 (2В, д, $J = 135$ Гц), -24.8 (2В, д, $J = 140$ Гц), -27.3 (3В, д, $J = 127$ Гц). ИК (CH_2Cl_2 , cm^{-1}): 3608 (ср), 3305 (ср), 3052 (ср), 2962 (с), 2875 (с), 2472 (ос), 1636 (с), 1601 (с), 1576 (с), 1494 (с), 1483 (с), 1462 (с), 1416 (сл), 1381 (ср), 1341 (ср), 1311 (ср), 1267 (с), 1248 (с), 1218 (ср), 1166 (ср), 1128 (ср), 1105 (сл), 1047 (с), 1015 (с), 977 (ср), 887 (ср), 773 (ср), 736 (с), 701 (ср).

$(\text{Bu}_4\text{N})[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{NH}=\text{CHC}_6\text{H}_4\text{-4-NHCOMe}]$ $((\text{Bu}_4\text{N})[\mathbf{30}])$. Выход: 0.38 г (73 %). ЯМР ^1H ($\text{DMCO-}d_6$, м.д.): 11.67 (1H, д), 10.38 (1H, с), 7.99 (3H, м), 7.68 (2H, д), 3.15 (8H, м, Bu_4N^+), 2.07 (3H, с), 1.55 (8H, м, Bu_4N^+), 1.29 (8H, м, Bu_4N^+), 0.92 (12H, т, Bu_4N^+). ЯМР ^{13}C ($\text{DMCO-}d_6$, м.д.): 169.2, 166.1, 144.5, 131.6, 124.2, 118.5, 57.6 (Bu_4N^+), 24.2, 23.1 (Bu_4N^+), 19.2 (Bu_4N^+), 13.5 (Bu_4N^+). ЯМР ^{11}B (метанол- d_4 , м.д.): -0.6 (1В, д), -2.1 (1В, д), -12.1 (1В, с), -24.8 (2В, д), -26.2 (2В, д), -28.9 (3В, д). IR (CH_2Cl_2 , cm^{-1}): 3314 (ср), 3290 (ср), 3241 (ср), 3219 (сл), 3188 (сл), 3101 (сл), 3054(ср), 2959 (ср), 2977 (ср), 2837 (ср), 2464 (ос), 1694 (с), 1639 (с), 1600 (ср), 1590 (с), 1531 (ср), 1514 (ср), 1481(с), 1420 (с), 1377 (ср), 1347 (ср), 1323 (с), 1308 (с), 1266 (с), 1236 (ср), 1225 (ср), 1187 (с), 1151 (сл), 1033 (ср), 1006 (ср), 981 (ср), 890 (ср), 880 (ср), 855 (сл), 831 (ср), 739 (с), 704 (с).

Общая методика восстановления оснований Шиффа до аминов $(\text{Bu}_4\text{N})[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{NH}_2\text{CH}_2\text{R}]$. К 0.5 ммоль основания Шиффа в 5 мл смеси метанол-вода (4:1) добавили 0.06 г (1.5 ммоль) NaBH_4 и перемешивали в течение 30-60 минут до обесцвечивания реакционной смеси. Реакционную смесь довели до pH 5 добавлением 1 М соляной кислоты и перемешивали в течение 30 минут. Полученный раствор упарили досуха, остаток обработали 15 мл воды и 15 мл дихлорметана, водная фаза была дополнительно экстрагирована 20 мл дихлорметана. Органическую фазу объединили, высушили над MgSO_4 , отфильтровали и упарили досуха.

(Bu₄N)[2-B₁₀H₉NH₂CH₂C₆H₅] ((Bu₄N)[31]). Выход: 0.20 г (86 %). ЯМР ¹H (ДМСО-*d*₆, м.д.): 7.26 (5H, м), 6.26 (2H, м), 3.61 (2H, м), 3.15 (8H, м, Bu₄N⁺), 1.56 (8H, м, Bu₄N⁺), 1.30 (8H, м, Bu₄N⁺), 0.92 (12H, т, Bu₄N⁺). ЯМР ¹³C (ДМСО-*d*₆, м.д.): 136.0, 128.7, 127.9, 127.3, 57.5 (Bu₄N⁺), 51.2, 23.1 (Bu₄N⁺), 19.2 (Bu₄N⁺), 13.5 (Bu₄N⁺). ЯМР ¹¹B (ДМСО-*d*₆, м.д.): -0.2 (1B, д), -4.9 (1B, д), -11.9 (1B, с), -24.9 (4B, м), -29.6 (3B, м). ИК (CH₂Cl₂, см⁻¹): 3265 (ср), 3176 (ср), 3050 (сл), 2962 (с), 2933 (с), 2875 (с), 2509 (с), 2466 (ос), 1605 (ср), 1585 (ср), 1495(с), 1466 (с), 1372 (ср), 1289 (ср), 1268 (с), 1247 (с), 1202 (сл), 1179 (ср), 1161 (ср), 1117 (ср), 1047 (сл), 1022 (ср), 977 (ср), 884 (ср), 752 (с), 734 (с), 696 (ср).

(Bu₄N)[2-B₁₀H₉NH₂CH₂C₆H₄-2-OMe] ((Bu₄N)[32]). Выход: 0.21 г (85 %). ЯМР ¹H (ДМСО-*d*₆, м.д.): 7.24 (1H, д, *J* = 7.6 Гц), 7.22 (1 H, т, *J* = 8.0 Гц), 6.91 (1H, д, *J* = 8.0 Гц), 6.83 (1H, т, *J* = 7.6 Гц), 5.90 (2H, м), 3.75 (3H, с), 3.64 (2H, м), 3.15 (8H, м, Bu₄N⁺), 1.55 (8H, м, Bu₄N⁺), 1.30 (8H, м, Bu₄N⁺), 0.92 (12H, т, Bu₄N⁺). ЯМР ¹³C (ДМСО-*d*₆, м.д.): 156.8, 129.8, 129.0, 123.8, 119.9, 110.3, 57.5 (Bu₄N⁺), 55.3, 46.6, 23.1 (Bu₄N⁺), 19.2 (Bu₄N⁺), 13.5 (Bu₄N⁺). ЯМР ¹¹B (метанол-*d*₄, м.д.): -1.6 (1B, д), -4.7 (1B, д), -12.4 (1B, с), -25.4 (2B, д), -26.8 (2B, д), -30.4 (2B, д), -31.5 (1B, д). ИК (CH₂Cl₂, см⁻¹): 3265 (с), 3177 (с), 3052 (ср), 2963 (с), 2875 (с), 2463 (ос), 1605 (ср), 1585 (сл), 1495 (с), 1467 (с), 1372 (ср), 1314 (сл), 1294 (ср), 1269 (с), 1248 (с), 1197 (сл), 1179 (ср), 1161 (сл), 1117 (ср), 1100 (сл), 1043 (сл), 1021 (с), 992 (ср), 978 (ср), 973 (сл), 885 (ср), 757(с), 736 (с), 701 (ср).

(Bu₄N)[2-B₁₀H₉NH₂CH₂C₆H₄-4-NHCOMe] ((Bu₄N)[33]). Выход: 0.21 г (81 %). ЯМР ¹H (ДМСО-*d*₆, м.д.): 9.87 (1H, с), 7.42 (2H, д, *J* = 8.4 Гц), 7.19 (2H, д, *J* = 8.4 Гц), 6.17 (2H, м), 3.54 (2H, м), 3.15 (8H, м, Bu₄N⁺), 2.00 (3H, с), 1.55 (8H, м, Bu₄N⁺), 1.29 (8H, м, Bu₄N⁺), 0.92 (12H, т, Bu₄N⁺). ЯМР ¹³C (ДМСО-*d*₆, м.д.): 168.2, 138.5, 130.5, 129.3, 118.4, 57.5 (Bu₄N⁺), 50.9, 24.0, 23.1 (Bu₄N⁺), 19.2 (Bu₄N⁺), 13.5 (Bu₄N⁺). ЯМР ¹¹B (метанол-*d*₄, м.д.): -1.8 (1B, д), -4.6 (1B, д), -12.2 (1B, с), -25.4 (2B, д), -26.6 (2B,

д), -30.4 (3В, д). ИК (CH_2Cl_2 , cm^{-1}): 3608 (ср), 3305 (ср), 3052 (ср), 2962 (с), 2875 (с), 2472 (ос), 1636 (с), 1601 (с), 1576 (с), 1494 (с), 1483 (с), 1462 (с), 1416 (сл), 1381 (ср), 1341 (ср), 1311 (ср), 1267 (с), 1248 (с), 1218 (ср), 1166 (ср), 1128 (ср), 1105 (сл), 1047 (с), 1015 (с), 977 (ср), 887 (ср), 773 (ср), 736 (с), 701 (ср).

$\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{OEt}]$. К раствору 1.60 г (2.5 ммоль) $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{OH}]$ в 50 мл ацетона добавили 1.40 г (10.0 ммоль) K_2CO_3 и 0.22 мл (0.43 г, 2.75 ммоль) этилиодида и реакционную смесь перемешивали при 40-45 °С в течение ночи. Реакционную смесь отфильтровали, фильтрат сконцентрировали на роторном испарителе до 10 мл и обработали раствором 1.14 г (7.5 ммоль) фторида цезия в 10 мл метанола. Выпавший осадок отфильтровали, промыли дихлорметаном и перекристаллизовали из воды, получив 0.47 г (41 %) продукта. ЯМР ^1H ($\text{DMCO}-d_6$, м.д.): 3.68 (2H, д), 1.28 (3H, т). ЯМР ^{11}B ($\text{DMCO}-d_6$, м.д.): 6.6 (1В, с), -16.4 (5В, д), -18.0 (5В, д), -23.0 (1В, д).

$\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{OiPr}]$ ($\text{Cs}_2[\mathbf{34}]$). К раствору 1.60 г (2.5 ммоль) $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{OH}]$ в 50 мл ацетона добавили 1.40 г (10.0 ммоль) K_2CO_3 и 0.26 мл (0.47 г, 2.75 ммоль) изопропил иодида и реакционную смесь перемешивали при 40-45 °С в течение ночи. Реакционную смесь отфильтровали, фильтрат сконцентрировали на роторном испарителе до 10 мл и обработали раствором 1.14 г (7.5 ммоль) фторида цезия в 10 мл метанола. Выпавший осадок отфильтровали, промыли дихлорметаном и перекристаллизовали из воды, получив 0.74 г (63 %) продукта. ЯМР ^1H ($\text{DMCO}-d_6$, м.д.): 3.74 (1H, м, $\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$), 0.93 (6H, д, $J = 6.0$ Гц, $\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$). ЯМР ^{11}B ($\text{DMCO}-d_6$, м.д.): 4.6 (1В, с), -16.2 (5В, д, $J = 150$ Гц), -18.6 (5В, д, $J = 138$ Гц), -24.6 (1В, д, $J = 129$ Гц).

$(\text{Me}_4\text{N})_2[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{OC}_{16}\text{H}_{33}]$ ($(\text{Me}_4\text{N})_2[\mathbf{35}]$). К раствору 1.60 г (2.5 ммоль) $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{OH}]$ в 50 мл ацетона добавили 1.40 г (10.0 ммоль) K_2CO_3 и 0.77 мл (0.77 г, 2.63 ммоль) 1-гексадецилбромид и реакционную смесь перемешивали

при 40-45 °С в течение 12 часов. Реакционную смесь отфильтровали, фильтрат сконцентрировали на роторном испарителе до 20 мл и обработали раствором 0.55 г (5.0 ммоль) хлорида тетраметиламмония в 5 мл воды. Выпавший осадок отфильтровали, промыли гексаном и высушили над P₂O₅, получив 0.59 г (47 %) продукта. ЯМР ¹H (DMCO-*d*₆, м.д.): 3.20 (2H, м, OCH₂CH₂(CH₂)₁₃CH₃), 3.06 (12H, с, Me₄N⁺), 1.56 (2H, м, OCH₂CH₂(CH₂)₁₃CH₃), 1.30-1.10 (26H, м, (2H, м, OCH₂CH₂(CH₂)₁₃CH₃), 0.78 (3H, т, OCH₂CH₂(CH₂)₁₃CH₃). ЯМР ¹¹B (DMCO-*d*₆, м.д.): 7.2 (1B, с), -16.3 (5B, д), -17.7 (5B, д), -22.3 (1B, д).

(Ph₄P)₂[B₁₂H₁₁OCH₂CH=CH₂] ((Ph₄P)₂[36]). К раствору 1.60 г (2.5 ммоль) (Bu₄N)₂[B₁₂H₁₁OH] в 50 мл ацетона добавили 1.40 г (10.0 ммоль) K₂CO₃ и 0.24 мл (0.33 г, 2.75 ммоль) аллилбромид и реакционную смесь перемешивали при 40-45 °С в течение ночи. Реакционную смесь отфильтровали, фильтрат сконцентрировали на роторном испарителе до 10 мл и обработали раствором 1.14 г (7.5 ммоль) фторида цезия в 10 мл метанола. Выпавший осадок отфильтровали, промыли дихлорметаном, растворили в 10 мл воды и добавили к раствору 1.87 г (5.0 ммоль) хлорида тетрафенилфосфония в 40 мл воды. Выпавший осадок отфильтровали и высушили на воздухе, получив 1.27 г (58 %) продукта. ЯМР ¹H (DMCO-*d*₆, м.д.): 7.92 (8H, м, Ph₄P⁺), 7.68 (32H, м, Ph₄P⁺), 5.85 (1H, м, OCH₂CH=CH₂), 4.98-4.77 (2H, дд, OCH₂CH=CH₂), 3.78 (2H, с, OCH₂CH=CH₂). ЯМР ¹³C (DMCO-*d*₆, м.д.): 143.1 (OCH₂CH=CH₂), 135.8 (Ph₄P⁺), 135.0 (Ph₄P⁺), 134.9 (Ph₄P⁺), 131.0 (Ph₄P⁺), 130.9 (Ph₄P⁺), 118.4 (Ph₄P⁺), 117.8 (Ph₄P⁺), 113.2 (OCH₂CH=CH₂), 71.5 (OCH₂CH=CH₂).

(Bu₄N)₂[B₁₂H₁₁OCH₂C₆H₅]. К раствору 1.60 г (2.5 ммоль) (Bu₄N)₂[B₁₂H₁₁OH] в 50 мл ацетона добавили 1.40 г (10.0 ммоль) K₂CO₃ и 0.33 мл (0.47 г, 2.75 ммоль) бензилбромид и реакционную смесь перемешивали при 40-45 °С в течение 14 часов. Реакционную смесь отфильтровали, фильтрат сконцентрировали на

ротормом испарителе до 10 мл и обработали раствором 1.14 г (7.5 ммоль) фторида цезия в 10 мл метанола. Выпавший осадок отфильтровали, промыли дихлорметаном, растворили в 20 мл воды и добавили к раствору 2.29 г (7.5 ммоль) бромиди тетрабутиламмония в 30 мл воды. Выпавший осадок отфильтровали и высушили над P_2O_5 , получив 1.23 г (67 %) продукта. ЯМР 1H (ДМСО- d_6 , м.д.): 7.26 (5H, м, C_6H_5), 4.43 (2H, с, CH_2), 3.15 (16H, м, Bu_4N^+), 1.56 (16H, м, Bu_4N^+), 1.29 (16H, м, Bu_4N^+), 0.92 (24H, т, Bu_4N^+). ЯМР 1H (ДМСО- d_6 , м.д.): 6.8 (1B, с), -16.5 (5B, д), -18.0 (5B, д), -22.8 (1B, д).

$(Bu_4N)_2[B_{12}H_{11}OCH_2C_6H_4-4-CN]$ ((Bu_4N) $_2$ [37]). К раствору 1.60 г (2.5 ммоль) (Bu_4N) $_2$ [$B_{12}H_{11}OH$] в 50 мл ацетона добавили 1.40 г (10.0 ммоль) K_2CO_3 и 0.54 г (2.75 ммоль) 4-цианобензилбромида и реакционную смесь перемешивали при 40-45 °C в течение 12 часов. Реакционную смесь отфильтровали, фильтрат сконцентрировали на ротормом испарителе до 10 мл и обработали раствором 1.15 г (7.5 ммоль) фторида цезия в 10 мл метанола. Выпавший осадок отфильтровали, промыли дихлорметаном, растворили в 20 мл воды и добавили к раствору 2.29 г (7.5 ммоль) бромиди тетрабутиламмония в 30 мл воды. Выпавший осадок отфильтровали и высушили над P_2O_5 , получив 1.22 г (64 %) продукта. ЯМР 1H (ДМСО- d_6 , м.д.): 7.68 (2H, д, $J = 8.2$ Гц, C_6H_4), 7.48 (2H, д, $J = 8.2$ Гц, C_6H_4), 4.49 (2H, с, OCH_2), 3.18 (16H, м, Bu_4N^+), 1.58 (16H, м, Bu_4N^+), 1.28 (16H, м, Bu_4N^+), 0.93 (24H, т, Bu_4N^+). ЯМР ^{13}C (ДМСО- d_6 , м.д.): 153.1, 133.2, 128.8, 121.3, 109.8, 71.4 (OCH_2), 57.8 (Bu_4N^+), 23.2 (Bu_4N^+), 19.7 (Bu_4N^+), 13.4 (Bu_4N^+). ИК (ваз. масло, cm^{-1}): 2469, 2231, 1609, 1062, 1040, 1019, 722.

$(Bu_4N)_2[B_{12}H_{11}OCH_2C_6H_4-4-NO_2]$ ((Bu_4N) $_2$ [38]). К раствору 1.60 г (2.5 ммоль) (Bu_4N) $_2$ [$B_{12}H_{11}OH$] в 50 мл ацетона добавили 1.40 г (10.0 ммоль) K_2CO_3 и 0.59 г (2.75 ммоль) 4-нитробензилбромида и реакционную смесь перемешивали при 40-45 °C в течение 12 часов. Реакционную смесь отфильтровали, фильтрат

сконцентрировали на роторном испарителе до 10 мл и обработали раствором 1.15 г (7.5 ммоль) фторида цезия в 10 мл метанола. Выпавший осадок отфильтровали, промыли дихлорметаном, растворили в 20 мл воды и добавили к раствору 2.30 г (7.5 ммоль) бромид тетрабутиламмония в 30 мл воды. Выпавший осадок отфильтровали и высушили над P_2O_5 , получив 1.36 г (70 %) продукта. ЯМР 1H (метанол- d_4 , м.д.): 8.11 (2H, д, $J = 8.8$ Гц, C_6H_4), 7.65 (2H, д, $J = 8.8$ Гц, C_6H_4), 4.82 (2H, с, OCH_2), 3.16 (16H, м, Bu_4N^+), 1.56 (16H, м, Bu_4N^+), 1.26 (16H, м, Bu_4N^+), 0.92 (24H, т, Bu_4N^+). ЯМР ^{13}C (метанол- d_4 , м.д.): 155.6, 149.5, 130.3, 125.5, 73.2 (OCH_2), 57.5 (Bu_4N^+), 23.4 (Bu_4N^+), 20.0 (Bu_4N^+), 13.8 (Bu_4N^+). ИК (ваз. масло, cm^{-1}): 2468, 1599, 1519, 1343, 1070, 1044, 1013, 721.

$Cs_2[B_{12}H_{11}OCH_2CH_2C_6H_4-4-NO_2]$ ($Cs_2[39]$). К раствору 1.60 г (2.5 ммоль) $(Bu_4N)_2[B_{12}H_{11}OH]$ в 50 мл ацетона добавили 1.40 г (10.0 ммоль) K_2CO_3 и 0.63 г (2.75 ммоль) 4-нитрофенэтилбромида и реакционную смесь перемешивали при 40-45 °С в течение ночи. Реакционную смесь отфильтровали, фильтрат сконцентрировали на роторном испарителе до 10 мл и обработали раствором 1.15 г (7.5 ммоль) фторида цезия в 10 мл метанола. Выпавший осадок отфильтровали, промыли дихлорметаном и перекристаллизовали из воды, получив 0.95 г (66 %) продукта. ЯМР 1H ($DMCO-d_6$, м.д.): 8.11 (2H, д, $J = 8.6$ Гц, C_6H_4), 7.51 (2H, д, $J = 8.6$ Гц, C_6H_4), 3.52 (2H, т, $J = 6.9$ Гц, OCH_2CH_2Ar), 2.84 (2H, т, $J = 6.9$ Гц, OCH_2CH_2Ar). ЯМР ^{13}C ($DMCO-d_6$, м.д.): 151.9, 147.3, 131.9, 124.7, 70.4 (OCH_2CH_2Ar), 39.6 (OCH_2CH_2Ar). ИК (ваз. масло, cm^{-1}): 2469, 1606, 1517, 1348, 1062, 1014, 724.

$Cs_2[B_{12}H_{11}OCH_2CH_2N(CO)_2C_6H_4]$ ($Cs_2[40]$). К раствору 1.60 г (2.5 ммоль) $(Bu_4N)_2[B_{12}H_{11}OH]$ в 50 мл ацетона добавили 1.40 г (10.0 ммоль) K_2CO_3 и 0.70 г (2.75 ммоль) *N*-(2-бромэтил)фталимида и реакционную смесь перемешивали при 40-45 °С в течение ночи. Реакционную смесь отфильтровали, фильтрат сконцентрировали на роторном испарителе до 10 мл и обработали раствором 1.15

г (7.5 ммоль) фторида цезия в 10 мл метанола. Выпавший осадок отфильтровали, промыли дихлорметаном и перекристаллизовали из воды, получив 1.02 г (68 %) продукта. ЯМР ^1H (ДМСО- d_6 , м.д.): 7.84 (4H, м, C_6H_6), 3.57 (2H, т, $J = 6.7$ Гц, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 3.38 (2H, т, $J = 6.7$ Гц, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}$). ЯМР ^{11}B (ДМСО- d_6 , м.д.): 6.3 (1B, с), -16.9 (5B, д), -18.2 (5B, д), -23.0 (1B, д). ИК (ваз. масло, см^{-1}): 2478, 1771, 1706, 1059, 1032, 1014, 725.

$\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2]$ ($\text{Cs}_2[41]$). К раствору 0.82 г (1.0 ммоль) $(\text{Bu}_4\text{N})_2[40]$ в 50 мл этанола добавили 1.00 г (20.0 ммоль) гидразин гидрата. Реакционную смесь кипятили в течение 4 часов, охладили до комнатной температуры и отфильтровали. Фильтрат упарили досуха, остаток растворили в 20 мл ацетона и обработали раствором 0.38 г (2.5 ммоль) фторида цезия в 50 мл метанола. Выпавший осадок отфильтровали, промыли дихлорметаном и высушили на воздухе, получив 0.40 г (86 %) продукта. ЯМР ^1H (D_2O , м.д.): 3.67 (2H, т, $J = 5.6$ Гц, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$), 2.96 (2H, т, $J = 5.6$ Гц, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$). ЯМР ^{11}B (D_2O , м.д.): 67.2 ($\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$), 41.2 ($\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$). ИК (ваз. масло, см^{-1}): 3368, 3230, 2478, 1611, 1063, 1039, 1015, 723.

$(\text{Bu}_4\text{N})[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{OC}_4\text{H}_6\text{NCH}_3]$. 3.00 г (9.2 ммоль) $(\text{Et}_3\text{NH})_2[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$, 50 мл N-метилпирролидона и 2 мл трифторуксусной кислоты нагревали при 80-90 °C в течение 24 часов до полного прекращения газовыделения. Реакционную смесь охладили до комнатной температуры и растворитель при пониженном давлении. Полученный остаток растворили в 20 мл воды и обработали раствором 3.21 г (10.0 ммоль) бромиды тетрабутиламмония. Выпавший осадок отфильтровали и высушили над P_2O_5 , получив 2.3 г (53 %) продукта. ЯМР ^1H (ДМСО- d_6 , м.д.): 3.62 (2H, т, NCH_2), 3.34 (3H, с, NCH_3), 3.16 (8H, т, Bu_4N^+), 3.11 (2H, т, OCCH_2), 2.07 (2H, м, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 1.57 (8H, м, Bu_4N^+), 1.32 (8H, м, Bu_4N^+), 0.93 (12H, т, Bu_4N^+). ЯМР ^{13}C (ДМСО- d_6 , м.д.): 178.0 ($\text{C}=\text{N}$), 58.0 (Bu_4N^+), 51.1 (NCH_2), 31.2 (NCH_3), 29.5

(OCCH₂), 23.5 (Bu₄N⁺), 19.6 (Bu₄N⁺), 17.3 (CH₂CH₂CH₂), 13.9 (Bu₄N⁺). ЯМР ¹¹B (метанол-*d*₄, м.д.): -0.8 (1В, с), -2.6 (1В, д, *J* = 134 Гц), -5.9 (1В, д, *J* = 135 Гц), -24.1 (2В, д, *J* = 119 Гц), -25.1 (2В, д, *J* = 118 Гц), -30.3 (2В, д, *J* = 126 Гц), -32.8 (1В, д, *J* = 128 Гц). ИК (ваз. масло, см⁻¹): 2432 (ν_{BH}), 2469 (ν_{BH}), 2492 (ν_{BH}), 1662 (ν_{C=N}).

K₂[2-B₁₀H₉OH]. 1.00 г (2.0 ммоль) (Bu₄N)[2-B₁₀H₉OC₄H₆NCH₃] растворили в 40 мл 1 М раствора KOH в спирте, после чего реакционную смесь нагревали до 60 °С в течение 12 часов. Выпавший осадок отфильтровали и высушили, получив 0.35 г (81 %) продукта. ЯМР ¹¹B (D₂O, м.д.): -2.9 (2В, с+д, *J* = 139 Гц), -4.8 (1В, д, *J* = 139 Гц), -22.9 (4В, д, *J* = 109 Гц), -28.3 (2В, д, *J* = 110 Гц), -34.6 (1В, д, *J* = 120 Гц). ИК (ваз. масло, см⁻¹): 3646 (□_{OH}), 2499 (□_{BH}), 2452 (□_{BH}), 2423 (□_{BH}).

(Ph₃PCH₂Ph)₂[2-B₁₀H₉OH]. 16.00 г (26.0 ммоль) (Bu₄N)₂[B₁₀H₁₀] в смеси 220 мл уксусной и 30 мл трифторуксусной кислот нагревали до 70-75 °С в течение 6 часов. Реакционную смесь охладили до комнатной температуры, после чего растворитель отогнали под вакуумом. Полученный остаток растворили в 200 мл 1 М раствора NaOH в этаноле и нагревали до 60 °С в течение 2 часов, охладили до комнатной температуры и нейтрализовали соляной кислотой и растворитель удалили под вакуумом. Полученный остаток экстрагировали смесью дихлорметан-вода 1:1 (3х50 мл). Органическую фракцию высушили над Na₂SO₄ и упарили, получив 16.15 г (Bu₄N)₂[2-B₁₀H₉OH]. Полученную соль растворили в воде и добавили 20.23 г (52 ммоль) хлорида трифенилбензилфосфония. Выпавший осадок отфильтровали и высушили. В результате чего получили 15.77 г (72 %) продукта. ЯМР ¹¹B (DMSO-*d*₆, м.д.): -3.2 (2В, с+д, *J* = 145 Гц), -4.5 (1В, д, *J* = 160 Гц), -22.8 (4В, д, *J* = 121 Гц), -28.1 (2В, д, *J* = 119 Гц), -34 (1В, д, *J* = 125 Гц). ИК (ваз. масло, см⁻¹): 3646 (□_{OH}), 2499 (□_{BH}), 2452 (□_{BH}), 2423 (□_{BH}).

(Ph₃PCH₂Ph)₂[1-B₁₀H₉OH] ((Ph₃PCH₂Ph)₂[42]). К водному раствору 0.49 г (2.0 ммоль) (Et₃NH)[1-B₁₀H₉N₂] добавили 0.17 г (4.0 ммоль) фторида натрия.

Реакционную смесь кипятили с обратным холодильником в течение 70 часов. Затем к раствору добавили 0.97 г (3.0 ммоль) $(\text{Bu}_4\text{N})\text{Br}$. Образовавшуюся взвесь отфильтровали. К фильтрату добавили 2.34 г (6.0 ммоль) $(\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{Ph})\text{Cl}$. Выпавший осадок отфильтровали и высушили, получив 1.38 г (82 %) продукта. ЯМР ^{11}B (D_2O , м.д.): 23.8 (1В, с), -15.8 (1В, д, $J = 141$ Гц), -32.2 (4В, д, $J = 129$ Гц), -33.9 (4В, д, $J = 130$ Гц). ИК (ваз. масло, см^{-1}): 3650 ($\square_{\text{OH}}$), 2458 ($\square_{\text{BH}}$), 2422 ($\square_{\text{BH}}$). Вычислено для $\text{C}_{50}\text{H}_{54}\text{B}_{10}\text{P}_2\text{O}$: В, 12.85; С, 71.41; Н, 6.47. Найдено: В, 12.76; С, 71.47; Н, 6.60.

Общая методика синтеза алкоксипроизводных $(\text{Ph}_4\text{P})_2[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{OR}]$. К раствору 0.40 г (0.48 ммоль) $(\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{Ph})_2[1\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{OH}]$ или $(\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{Ph})_2[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{OH}]$ в 20 мл ДМСО добавили 0.14 г (2.42 ммоль) гидроксида калия и 4.8 ммоль алкилгалогенида. Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 2 дней, после чего растворитель отогнали под вакуумом. Остаток растворили в этаноле и добавили избыток воды. Этанол упарили под вакуумом. Выпавший осадок трифенилфосфиноксида отделили фильтрованием и к фильтрату добавили 0.36 г (0.96 ммоль) $(\text{Ph}_4\text{P})\text{Cl}$. Выпавший осадок отфильтровали и высушили под вакуумом.

$(\text{Ph}_4\text{P})_2[1\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{OEt}]$ ($(\text{Ph}_4\text{P})_2[43]$). Выход: 0.28 г (70 %). ЯМР ^1H (ДМСО- d_6 , м.д.): 7.89 (8H, м, Ph_4P^+), 7.70 (32H, м, Ph_4P^+), 3.80 (2H, к, OCH_2CH_3 , $J = 7.6$ Гц), 1.15 (3H, т, OCH_2CH_3 , $J = 7.7$ Гц). ЯМР ^{13}C (ДМСО- d_6 , м.д.): 135.8 (Ph_4P^+), 135.0 (Ph_4P^+), 134.9 (Ph_4P^+), 131.0 (Ph_4P^+), 130.9 (Ph_4P^+), 118.4 (Ph_4P^+), 117.8 (Ph_4P^+), 66.2 (OCH_2CH_3), 19.0 (OCH_2CH_3). ЯМР ^{11}B (ДМСО- d_6 , м.д.): 23.1 (1В, с), -13.8 (1В, д, $J = 134$ Гц), -31.5 (4H, д, $J = 125$ Гц), -33.5 (4H, д, $J = 126$ Гц).

$(\text{Ph}_4\text{P})_2[1\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{OPr}]$ ($(\text{Ph}_4\text{P})_2[44]$). Выход: 0.20 г (50 %). ЯМР ^1H (ДМСО- d_6 , м.д.): 7.8 (8H, м, Ph_4P^+), 7.6 (32H, м, Ph_4P^+), 3.80 (2H, т, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, $J = 6.5$ Гц), 1.66 (2H, м, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 0.90 (3H, т, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, $J = 7.2$ Гц). ЯМР ^{13}C (ДМСО-

d_6 , м.д.): 135.0 (Ph_4P^+), 134.8 (Ph_4P^+), 134.5 (Ph_4P^+), 130.8 (Ph_4P^+), 130.3 (Ph_4P^+), 117.9 (Ph_4P^+), 117.4 (Ph_4P^+), 72.9 ($\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 25.3 ($\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 10.9 ($\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$). ЯМР ^{11}B ($\text{DMCO}-d_6$, м.д.): 23.3 (1В, с), -13.9 (1В, д, $J = 140$ Гц), -32.2 (4Н, д, $J = 131$ Гц), -32.6 (4Н, д, $J = 132$ Гц).

$(\text{Ph}_4\text{P})_2[1\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{OBu}]$ ($(\text{Ph}_4\text{P})_2[45]$). Выход: 0.33 г (73 %). ЯМР ^1H ($\text{DMCO}-d_6$, м.д.): 7.8 (8Н, м, Ph_4P^+), 7.6 (32Н, м, Ph_4P^+), 3.83 (2Н, т, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, $J = 6.9$ Гц), 1.63 (2Н, м, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.38 (2Н, м, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 0.92 (3Н, т, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, $J = 7.3$ Гц). ЯМР ^{13}C ($\text{DMCO}-d_6$, м.д.): 135.6 (Ph_4P^+), 135.1 (Ph_4P^+), 133.2 (Ph_4P^+), 131.0 (Ph_4P^+), 130.8 (Ph_4P^+), 118.4 (Ph_4P^+), 117.9 (Ph_4P^+), 71.3 ($\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 35.2 ($\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{CH}_3$), 19.8 ($\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 14.8 ($\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$). ЯМР ^{11}B ($\text{DMCO}-d_6$, м.д.): 24.8 (1В, с), -14.8 (1В, д, $J = 140$ Гц), -32.5 (4Н, д, $J = 157$ Гц), -33.8 (4Н, д, $J = 144$ Гц).

$(\text{Ph}_4\text{P})_2[1\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CHMe}_2]$ ($(\text{Ph}_4\text{P})_2[46]$). Выход: 0.38 г (81 %). ЯМР ^1H ($\text{DMCO}-d_6$, м.д.): 7.9 (8Н, м, Ph_4P^+), 7.7 (32Н, м, Ph_4P^+), 3.86 (2Н, т, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $J = 6.9$ Гц), 1.77 (1Н, м, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.54 (2Н, м, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 0.91 (6Н, д, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $J = 6.6$ Гц). ЯМР ^{13}C ($\text{DMCO}-d_6$, м.д.): 135.4 (Ph_4P^+), 134.8 (Ph_4P^+), 132.9 (Ph_4P^+), 130.5 (Ph_4P^+), 130.3 (Ph_4P^+), 117.9 (Ph_4P^+), 117.4 (Ph_4P^+), 69.4 ($\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 41.6 ($\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 24.9 ($\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 23.0 ($\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$). ЯМР ^{11}B ($\text{DMCO}-d_6$, м.д.): 24.9 (1В, с), -14.9 (1В, д, $J = 139$ Гц), -32.5 (4Н, д, $J = 155$ Гц), -33.8 (4Н, д, $J = 144$ Гц).

$(\text{Ph}_4\text{P})_2[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{OEt}]$ ($(\text{Ph}_4\text{P})[47]$). Выход: 0.20 г (50 %). ЯМР ^1H ($\text{DMCO}-d_6$, м.д.): 7.9 (8Н, м, Ph_4P^+), 7.7 (32Н, м, Ph_4P^+), 3.01 (2Н, к, OCH_2CH_3 , $J = 7.5$ Гц), 0.76 (3Н, т, OCH_2CH_3 , $J = 7.6$ Гц). ЯМР ^{13}C ($\text{DMCO}-d_6$, м.д.): 140.6 (Ph_4P^+), 139.8 (Ph_4P^+), 139.7 (Ph_4P^+), 135.8 (Ph_4P^+), 135.6 (Ph_4P^+), 123.4 (Ph_4P^+), 122.4 (Ph_4P^+), 70.4 (OCH_2CH_3), 23.5 (OCH_2CH_3). ЯМР ^{11}B ($\text{DMCO}-d_6$, м.д.): -2.0 (1В, с), -3.2 (1В, д, $J =$

139 Гц), -5.6 (1В, д, $J = 139$ Гц), -23.8 (4В, д, $J = 109$ Гц), -29.3 (2В, д, $J = 125$ Гц), -34.3 (1В, д, $J = 125$ Гц).

(Ph₄P)₂[2-B₁₀H₉OPr] ((Ph₄P)₂[48]). Выход: 0.24 г (58 %). ЯМР ¹H (ДМСО-*d*₆, м.д.): 7.9 (8H, м, Ph₄P⁺), 7.7 (32H, м, Ph₄P⁺), 2.90 (2H, т, -OCH₂CH₂CH₃, $J = 7.6$ Гц), 1.15 (2H, м, -OCH₂CH₂CH₃), 0.62 (3H, т, OCH₂CH₂CH₃, $J = 7.8$ Гц). ЯМР ¹³C (ДМСО-*d*₆, м.д.): 135.8 (Ph₄P⁺), 135.0 (Ph₄P⁺), 134.9 (Ph₄P⁺), 131.0(Ph₄P⁺), 130.9 (Ph₄P⁺), 118.4 (Ph₄P⁺), 117.8 (Ph₄P⁺), 72.9 (OCH₂CH₂CH₃), 25.6 (OCH₂CH₂CH₃), 11.2 (OCH₂CH₂CH₃). ЯМР ¹¹B (ДМСО-*d*₆, м.д.): 2.0 (1В, с), -3.4 (1В, д, $J = 139$ Гц), -5.5 (1В, д, $J = 137$ Гц), -23.9 (4В, д, $J = 118$ Гц), -29.3 (2В, д, $J = 110$ Гц), -34.4 (1В, д, $J = 123$ Гц).

(Ph₄P)₂[2-B₁₀H₉OBu] ((Ph₄P)₂[49]). Выход: 0.32 г (72 %). ЯМР ¹H (ДМСО-*d*₆, м.д.): 7.9 (8H, м, Ph₄P⁺), 7.7 (32H, м, Ph₄P⁺), 2.92 (2H, т, OCH₂CH₂CH₂CH₃, $J = 7.1$ Гц), 1.12 (4H, м, OCH₂CH₂CH₂CH₃), 0.76 (3H, т, OCH₂CH₂CH₂CH₃, $J = 7.5$ Гц). ЯМР ¹³C (ДМСО-*d*₆, м.д.): 135.4 (Ph₄P⁺), 134.8 (Ph₄P⁺), 132.9 (Ph₄P⁺), 130.5(Ph₄P⁺), 130.3 (Ph₄P⁺), 117.9 (Ph₄P⁺), 117.4 (Ph₄P⁺), 70.2 (OCH₂CH₂CH₂CH₃), 34.5 (OCH₂CH₂CH₂CH₃), 18.9 (OCH₂CH₂CH₂CH₃), 14.2 (OCH₂CH₂CH₂CH₃). ЯМР ¹¹B (ДМСО-*d*₆, м.д.): -1.8 (1В, с), -3.3 (1В, д, $J = 135$ Гц), -5.5 (1В, д, $J = 135$ Гц), -23.8 (4В, д, $J = 111$ Гц), -29.2 (2В, д, $J = 124$ Гц), -34.3 (1В, д, $J = 125$ Гц).

(Ph₄P)₂[2-B₁₀H₉OCH₂CH₂CHMe₂] ((Ph₄P)₂[50]). Выход: 0.35 г (75 %). ЯМР ¹H (ДМСО-*d*₆, м.д.): 7.9 (8H, м, Ph₄P⁺), 7.7 (32H, м, Ph₄P⁺), 2.96 (2H, т, OCH₂CH₂CH(CH₃)₂, $J = 7.5$ Гц), 1.42 (1H, м, OCH₂CH₂CH(CH₃)₂, $J = 6.7$ Гц), 1.04 (2H, м, OCH₂CH₂CH(CH₃)₂, $J = 6.7$ Гц), 0.73 (6H, д, OCH₂CH₂CH(CH₃)₂, $J = 6.9$ Гц). ЯМР ¹¹B (ДМСО-*d*₆, м.д.): -1.8 (1В, с), -3.3 (1В, д, $J = 135$ Гц), -5.4 (1В, д, $J = 135$ Гц), -23.8 (4В, д, $J = 115$ Гц), -29.3 (2В, д, $J = 110$ Гц), -34.3 (1В, д, $J = 125$ Гц).

(Bu₄N)[B₁₂H₁₁O(CH₂CH₂)₂O]. К суспензии 1.25 г (2.0 ммоль) (Bu₄N)₂[B₁₂H₁₂], 1.10 г (10.0 ммоль) NaBF₄ в 70 мл 1,4-диоксана добавили 1.0 мл 4 М раствора HCl

в 1,4-диоксане. Реакционную смесь нагревали до кипения в течение 2 ч, охладили до комнатной температуры, отфильтровали и упарили почти досуха при пониженном давлении. Остаток растворили в смеси 20 мл ацетона, 30 мл этанола и 10 мл воды. Раствор сконцентрировали при пониженном давлении. Выпавший осадок отфильтровали, промыли небольшим количеством воды и этанола и высушили на воздухе, получив 0.78 г (83%) продукта. ЯМР ^1H ЯМР (ацетон- d_6 , м.д.): 4.53 (4H, м, $\text{BO}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}$), 3.93 (4H, м, $\text{BO}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}$), 3.42 (8H, м, Bu_4N^+), 1.80 (8H, м, Bu_4N^+), 1.44 (8H, м, Bu_4N^+), 0.98 (12H, т, Bu_4N^+). ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , м.д.): 79.7 ($\text{BO}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}$), 65.1 ($\text{BO}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}$), 58.9 (Bu_4N^+), 24.1 (Bu_4N^+), 19.7 (Bu_4N^+), 13.7 (Bu_4N^+). ЯМР ^{11}B (ацетон- d_6 , м.д.): 9.6 (1B, с), -15.8 (5B, д, $J = 128$ Гц), -16.8 (5B, д, $J = 127$ Гц), -18.8 (1B, д, $J = 129$ Гц).

[8-O(CH₂CH₂)₂O-3,3'-Co(1,2-C₂B₉H₁₀)(1',2'-C₂B₉H₁₁)]. К 0.90 г (2.0 ммоль) Cs[3,3'-Co(1,2-C₂B₉H₁₁)₂] в 100 мл 1,4-диоксана добавили 2.0 мл (16.0 ммоль) $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ и реакционную смесь нагревали до кипения в атмосфере азота в течение 5 ч. Реакционную смесь охладили до комнатной температуры, отфильтровали и упарили досуха. Остаток растворили в дихлорметане и пропустили через слой силикагеля. Элюат упарили досуха при пониженном давлении, получив 0.76 г (94%) оранжевого продукта. ЯМР ^1H (ацетон- d_6 , м.д.): 4.70 (4H, м, $\text{BO}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}$), 4.41 (2H, с, $\text{CH}_{\text{карб}}$), 4.06 (4H, м, $\text{BO}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}$), 4.03 (2H, с, $\text{CH}_{\text{карб}}$). ЯМР ^{11}B (метанол- d_4 , м.д.): 22.7 (1B, с), 4.7 (1B, д, $J = 135$ Гц), 0.8 (1B, д, $J = 140$ Гц), -2.2 (1B, д, $J = 135$ Гц), -4.4 (2B, д, $J = 140$ Гц), -7.5 (5B, м), -17.1 (2B, д, $J = 146$ Гц), -20.4 (2B, д, $J = 151$ Гц), -22.0 (2B, м), -28.2 (1B, д, $J = 151$ Гц).

[10-O(CH₂CH₂)₂O-7,8-C₂B₉H₁₁]. 2.00 г (11.5 ммоль) K[7,8-C₂B₉H₁₂] и 3.11 г (11.5 ммоль) HgCl_2 в смеси 30 мл бензола и 30 мл 1,4-диоксана нагревали до кипения в течение 4 ч. Реакционной смесь охладили до комнатной температуры и отфильтровали осадок металлической ртути. Фильтрат упарили досуха при

пониженном давлении, получив 2.48 г (97 %) белого кристаллического продукта. ЯМР ^1H (CDCl_3 , м.д.): 4.50 (4H, м, $\text{VO}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}$), 3.95 (4H, м, $\text{VO}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}$), 2.01 (2H, с, $\text{CH}_{\text{карб}}$), 2.9 ÷ -0.3 (8H, уш.с., BH), -0.5 (1H, уш.с. BHV). ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , м.д.): 81.6 ($\text{VO}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}$), 64.8 ($\text{VO}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}$), 42.9 ($\text{CH}_{\text{карб}}$). ЯМР ^{11}B (CDCl_3 , м.д.): -11.4 (1B, с), -12.7 (2B, д, $J = 142$ Гц), -17.2 (2B, д, $J = 137$ Гц), -22.1 (3B, д, $J = 155$ Гц), -39.7 (1B, д, $J = 144$ Гц).

[10-(CH_2) $_5$ O-7,8- $\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{11}$] (51). 3.00 г (17.4 ммоль) $\text{K}[7,8\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{12}]$ и 4.72 г (17.4 ммоль) HgCl_2 в смеси 40 мл бензола и 40 мл тетрагидропирана нагревали до кипения в течение 6 ч. Реакционной смесь охладили до комнатной температуры и отфильтровали осадок металлической ртути. Фильтрат упарили досуха при пониженном давлении. Остаток хроматографировали на силикагеле с гексаном в качестве элюента, получив 3.23 г (85 %) белого продукта. ЯМР ^1H (ацетон- d_6 , м.д.): 4.66 (4H, м, $\text{VO}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$), 1.97 (6H, м + с, $\text{VO}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{CH}_2 + \text{CH}_{\text{карб}}$), 1.79 (2H, м, $\text{VO}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$), 2.5 ÷ -0.2 (8H, BH), -0.4 (1H, уш.с. BHV). ЯМР ^{11}B (CDCl_3 , м.д.): -10.1 (1B, с), -12.2 (2B, д, $J = 141$ Гц), -16.8 (2B, д, $J = 141$ Гц), -22.3 (3B, д, $J = 152$ Гц), -39.7 (1B, д, $J = 141$ Гц). Масс-спектр, m/z : рассчитано для $\text{C}_7\text{H}_{21}\text{B}_9\text{O}$ 218.5; найдено 218.3 $[\text{M}]^+$, 131.4 $[\text{M}-\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}, -\text{H}]^+$.

(Bu_4N)[1- $\text{B}_{10}\text{H}_9\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}$] ((Bu_4N)[52]). Раствор 0.2 г (0.51 ммоль) (Bu_4N)[1- $\text{B}_{10}\text{H}_9\text{N}_2$] в 70 мл 1,4-диоксана нагревали до кипения в течение 3 ч. Реакционную смесь охладили до комнатной температуры и сконцентрировали под вакуумом. Остаток хроматографировали на силикагеле со смесью дихлорметан-ацетон (2:1) в качестве элюента, получив 0.11 г (47 %) продукта. ЯМР ^1H (ацетон- d_6 , м.д.): 5.08 (4H, т, $\text{VO}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}$, $J = 4.4$ Гц), 4.26 (4H, т, $\text{VO}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}$, $J = 4.4$ Гц), 3.44 (8H, м, Bu_4N^+), 1.82 (8H, м, Bu_4N^+), 1.45 (8H, м, Bu_4N^+), 0.99 (12H, т, Bu_4N^+). ЯМР ^{13}C (ацетон- d_6 , м.д.): 83.0 ($\text{VO}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}$), 64.9 ($\text{VO}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}$), 58.4 (Bu_4N^+),

23.6 (Bu_4N^+), 19.4 (Bu_4N^+), 13.0 (Bu_4N^+). ЯМР ^{11}B (ацетон- d_6 , м.д.): 24.1 (1В, с), -2.5 (1В, д, $J = 140$ Гц), -28.7 (4В, д, $J = 128$ Гц), -31.3 (4В, д, $J = 129$ Гц).

$(\text{Ph}_4\text{P})_2[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{OMe}]$ ((Ph_4P) $_2$ [53]). 0.29 г (1.0 ммоль) (Me_4N)[$\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{O}(\text{CH}_2)_4$] в 200 мл 2 М раствора NaOH в водном метаноле (3:1) перемешивали в течение ночи. Реакционную смесь нейтрализовали 2 М HCl, сконцентрировали до 70 мл и обработали 0.90 г (2.4 ммоль) Ph_4PCl в 20 мл воды. Выпавший осадок отфильтровали, промыли водой и высушили в вакууме, получив 0.80 г (87%) продукта. ЯМР ^1H (ДМСО- d_6 , м.д.): 8.0÷7.6 (40Н, м, Ph_4P^+), 3.20 (4Н, м, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$), 3.13 (3Н, с, $\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{OCH}_3$), 1.33 (4Н, м, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$). ЯМР ^{13}C (ДМСО- d_6 , м.д.): 135.5 (Ph_4P^+), 135.1 (Ph_4P^+), 130.6 (Ph_4P^+), 117.7 (Ph_4P^+), 72.4, 67.8, 57.7, 28.5, 26.1.

$(\text{Ph}_4\text{P})_2[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{OH}]$ ((Ph_4P) $_2$ [54]). 0.29 г (1.0 ммоль) (Me_4N)[$\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{O}(\text{CH}_2)_4$] в 70 мл 2 М водного раствора NaOH нагревали до 60 °С в течение 4 ч. Реакционную смесь нейтрализовали 2 М HCl, сконцентрировали до 70 мл и обработали 0.90 г (2.4 ммоль) Ph_4PCl в 20 мл воды. Выпавший осадок отфильтровали, промыли водой и высушили в вакууме, получив 0.88 г (97%) продукта. ЯМР ^1H (ДМСО- d_6 , м.д.): 8.0÷7.6 (40Н, м, Ph_4P^+), 4.57 (1Н, т, $\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{OH}$), 3.4÷3.1 (4Н, м, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$), 1.32 (4Н, м, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$). ЯМР ^{13}C (ДМСО- d_6 , м.д.): 135.4 (Ph_4P^+), 134.6 (Ph_4P^+), 130.5 (Ph_4P^+), 117.7 (Ph_4P^+), 68.1, 61.2, 30.3, 29.0. ЯМР ^{11}B (ДМСО- d_6 , м.д.): 6.4 (1В, с), -16.8 (5В, д), -18.3 (5В, д), -23.2 (1В, д). ИК (ваз. масло, cm^{-1}): 3519 (ν_{OH}), 2472 (ν_{BH}).

$(\text{Me}_4\text{N})_2[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{N}(\text{CO})_2\text{C}_6\text{H}_4]$ ((Me_4N) $_2$ [55]). К раствору 0.46 г (1.0 ммоль) (Bu_4N)[$\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{O}(\text{CH}_2)_4$] в 40 мл диметилформамида добавили 0.22 г (1.2 ммоль) фталимида калия и реакционную смесь перемешивали в течение ночи. Растворитель отогнали под вакуумом. Остаток растворили в 30 мл метанола и добавили к раствору 0.24 г (2.2 ммоль) Me_4NCl в 10 мл метанола. Выпавший

осадок отфильтровали, промыли метанолом и дихлорметаном, и высушили на воздухе, получив 0.39 г (77 %) продукта. ЯМР ^1H ($\text{DMCO}-d_6$, м.д.): 7.83 (4H, м, C_6H_4), 3.52 (2H, т), 3.21 (2H, т), 3.08 (24H, с, Me_4N^+), 1.50 (2H, м), 1.30 (2H, м). ЯМР ^{13}C ($\text{DMCO}-d_6$, м.д.): 168.0, 134.3, 131.6, 123.0, 67.5, 54.4 (т, Me_4N^+), 37.8, 29.5, 25.3.

$(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{CN}]$ ((Bu_4N) $_2$ [56]). К раствору 0.05 г (1.0 ммоль) цианида натрия в 25 мл 1 М NaOH добавили раствор 0.23 г (0.5 ммоль) $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{O}(\text{CH}_2)_4]$ и 0.16 г (0.5 ммоль) Bu_4NBr в 50 мл дихлорметана и реакционную смесь энергично перемешивали при комнатной температуре в течение ночи. Органический слой отделили, промыли водой, высушили над MgSO_4 и упарили досуха, получив 0.35 г (97 %) продукта. ЯМР ^1H (CDCl_3 , м.д.): 3.70 (2H, т, $\text{OCH}_2(\text{CH}_2)_3\text{CN}$), 3.25 (16H, м, Bu_4N^+), 2.44 (2H, т, $\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2\text{CN}$), 1.60 (20H, м, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN} + \text{Bu}_4\text{N}^+$), 1.43 (16H, м, Bu_4N^+), 0.97 (24H, т, Bu_4N^+). ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , м.д.): 121.1 ($\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{CN}$), 67.6 ($\text{OCH}_2(\text{CH}_2)_3\text{CN}$), 58.8 (Bu_4N^+), 30.0, 24.1 (Bu_4N^+), 22.6, 19.7 (Bu_4N^+), 16.7, 13.7 (Bu_4N^+). ЯМР ^{11}B (CDCl_3 , м.д.): 6.3 (1B, с), -16.3 (5B, д), -17.7 (5B, д), -22.3 (1B, д). ИК (CHCl_3 , cm^{-1}): 2470 (ν_{BH}), 2246 (ν_{CN}).

$\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{CHS}_2(\text{CH}_2)_3]$ (Cs_2 [57]). 0.6 мл (1.5 ммоль) 2.5 М раствора $n\text{-BuLi}$ в гексане добавили при $-30\text{ }^\circ\text{C}$ к раствору 0.10 г (0.8 ммоль) 1,3-дитиана в 50 мл тетрагидрофурана и перемешивали при $-30\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 2 ч. К реакционной смеси добавили 0.23 г (0.5 ммоль) $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{O}(\text{CH}_2)_4]$ и перемешивали при $-30\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 1 ч и в течение ночи при комнатной температуре. Растворитель упарили в вакууме. Остаток растворили в 30 мл метанола и обработали раствором 0.18 г (1.2 ммоль) CsF в 10 мл метанола. Выпавший осадок отфильтровали, промыли метанолом и растворили в 10 мл воды, упарили до половины объема и добавили к 70 мл метанола. Осадок отфильтровали, промыли метанолом и эфиром, получив 0.22 г (73 %) продукта. ЯМР ^1H ($\text{DMCO}-d_6$, м.д.): 4.08 (1H, т, $\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{CHS}_2(\text{CH}_2)_3$), 3.18 (2H, м, $\text{OCH}_2(\text{CH}_2)_3\text{CHS}_2(\text{CH}_2)_3$), 2.75 (4H, м,

$\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{CHS}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$), 1.85 (2H, м, $\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{CHS}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$), 1.43 (6H, м, $\text{OCH}_2(\text{CH}_2)_3\text{-CHS}_2(\text{CH}_2)_3$). ЯМР ^{13}C ($\text{DMCO-}d_6$, м.д.): 69.0 ($\text{OCH}_2(\text{CH}_2)_3\text{CHS}_2(\text{CH}_2)_3$), 47.5 ($\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{-CHS}_2(\text{CH}_2)_3$), 35.9 ($\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHS}_2(\text{CH}_2)_3$), 31.6 ($\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHS}_2(\text{CH}_2)_3$), 30.3 ($\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{CHS}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$), 26.4, 23.7.

$\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{C}(\text{COOEt})_2\text{NHCOMe}]$ ($\text{Cs}_2[58]$). 0.26 г (1.2 ммоль) диэтилацетамидомалоната, 0.46 г (1.0 ммоль) $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{O}(\text{CH}_2)_4]$, 0.32 г (1.0 ммоль) Bu_4NBr и 0.70 г (5.0 ммоль) K_2CO_3 в 50 мл ацетонитрила нагревали до кипения в течение ночи. Реакционную смесь охладили до комнатной температуры и отфильтровали. Фильтрат упарили досуха при пониженном давлении, остаток растворили в 15 мл метанола и обработали 0.36 г (2.4 ммоль) CsF в 10 мл метанола. Выпавший осадок отфильтровали и промыли метанолом и эфиром, получив 0.55 г (79 %) желтоватого продукта. ЯМР ^1H ($\text{DMCO-}d_6$, м.д.): 8.23 (1H, с, NHCOCH_3), 4.11 (4H, кв, $\text{COOCH}_2\text{CH}_3$), 3.39 (2H, т, $\text{OCH}_2(\text{CH}_2)_3\text{C}(\text{NHCOMe})(\text{COOEt})_2$), 2.00 (2H, т, $\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2\text{C}(\text{NHCOMe})(\text{COOEt})_2$), 1.24 (4H, м, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{NHCOMe})(\text{COOEt})_2$), 1.13 (6H, т, $\text{COOCH}_2\text{CH}_3$). ИК (ваз. масло, cm^{-1}): 3379 (ν_{NH}), 2477 (ν_{BH}), 1735 (ν_{CO}), 1665 (ν_{CO}).

$(\text{Bu}_4\text{N})[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{NH}_3]$ ($(\text{Bu}_4\text{N})[59]$). К раствору 0.25 г (0.5 ммоль) $(\text{Me}_4\text{N})_2[55]$ в 50 мл воды добавили 1.0 мл гидразин гидрата и реакционную смесь нагревали до кипения в течение ночи. Реакционную смесь охладили до комнатной температуры и добавили раствор 0.64 г (2.0 ммоль) Bu_4NBr в 20 мл воды. Раствор сконцентрировали до 30 мл при пониженном давлении и комнатной температуре. Образовавшийся осадок отфильтровали, промыли водой и высушили на воздухе, получив 0.15 г (65 %) кристаллического продукта. ЯМР ^1H ($\text{DMCO-}d_6$, м.д.): 7.67 (3H, с, $\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{NH}_3$), 3.29 (2H, т, $\text{OCH}_2(\text{CH}_2)_3\text{NH}_3$), 3.15 (8H, м, Bu_4N^+), 2.69 (2H, т, $\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2\text{NH}_3$), 1.56 (12H, м, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3 + \text{Bu}_4\text{N}^+$), 1.29 (8H, м, Bu_4N^+), 0.92 (12H, т, Bu_4N^+). ЯМР ^{13}C ($\text{DMCO-}d_6$, м.д.): 67.7, 57.5 (Bu_4N^+), 30.1, 26.8, 23.1

(Bu₄N⁺), 19.7 (Bu₄N⁺), 13.5 (Bu₄N⁺). ЯМР ¹¹B (ДМСО-*d*₆, м.д.): 5.5 (1В, с), -16.9 (5В, д), -17.8 (5В, д), -22.3 (1В, д). ИК (CHCl₃, см⁻¹): 3179 (ν_{NH}), 2479 (ν_{BH}), 1621 (δ_{NH}). Вычислено для C₂₀H₅₈B₁₂N₂O: В, 27.46; С, 50.85; Н, 12.37; N, 5.93. Найдено: В, 27.28; С, 50.97; Н, 12.0; N, 5.93.

(Bu₄N)₂[B₁₂H₁₁O(CH₂)₄COOH] ((Bu₄N)₂[**60**]). Раствор 10.0 г КОН в 25 мл воды добавили к раствору 0.29 г (0.4 ммоль) (Bu₄N)₂[**56**] в 50 мл метанола и реакционную смесь нагревали до кипения в течение ночи. Раствор охладили до комнатной температуры, довели до pH 3 добавлением HCl и упарили досуха при пониженном давлении. Остаток обработали 200 мл воды и экстрагировали дважды 200 мл дихлорметана. Органическую фазу высушили над MgSO₄ и упарили в вакууме, получив 0.26 г (88 %) продукта. ЯМР ¹H (CDCl₃, м.д.): 3.76 (2H, т, OCH₂(CH₂)₃COOH), 3.24 (16H, м, Bu₄N⁺), 2.63 (2H, т, O(CH₂)₃CH₂COOH), 1.60 (20H, м, OCH₂CH₂CH₂CH₂COOH + Bu₄N⁺), 1.43 (16H, м, Bu₄N⁺), 0.97 (24H, т, Bu₄N⁺). ЯМР ¹³C (CDCl₃, м.д.): 177.2 (O(CH₂)₄COOH), 69.7 (OCH₂(CH₂)₃-COOH), 58.7 (Bu₄N⁺), 34.8, 27.6, 25.5, 24.1 (Bu₄N⁺), 19.7 (Bu₄N⁺), 13.7 (Bu₄N⁺). ЯМР ¹¹B (CDCl₃, м.д.): 5.7 (1В, с), -16.4 (5В, д), -17.6 (5В, д), -22.1 (1В, д). ИК (CHCl₃, см⁻¹): 2475 (ν_{BH}), 1717 (ν_{CO}).

Cs[B₁₂H₁₁O(CH₂)₄CH(NH₃)COOH] (Cs[**61**]). Раствор 0.21 г (0.3 моль) Cs₂[**58**] в 40 мл 2 М HCl нагревали до кипения в течение ночи. Растворитель удалили при пониженном давлении, остаток перекристаллизовали из водного этанола, получив 0.08 г (63 %) продукта. ЯМР ¹H (D₂O, м.д.): 3.87 (1H, т, OCH₂(CH₂)₃CH(NH₃)COOH), 3.52 (2H, т, OCH₂(CH₂)₃CH(NH₃)COOH), 1.82 (2H, м), 1.71 (2H, м), 1.45 (2H, м). ЯМР ¹H (ДМСО-*d*₆, м.д.): 8.30 (3H, с, O(CH₂)₄CH(NH₃)COOH), 3.87 (1H, т, O(CH₂)₄CH(NH₃)COOH), 3.63 (2H, т, OCH₂(CH₂)₃CH(NH₃)COOH), 1.74 (4H, м), 1.4 (2H, м). ЯМР ¹¹B (ДМСО-*d*₆, м.д.): 3.3 (1В, с), -16.4 (5В, д), -17.5 (5В, д), -22.3 (1В, д). ИК (ваз. масло, см⁻¹): 3218 (ν_{NH}), 2494 (ν_{BH}), 1730 (ν_{CO}), 1620 (δ_{NH}).

$(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{N}_3]$ ((Bu_4N)₂[62]). Раствор 0.14 г (0.3 ммоль) (Bu_4N)- $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{O}(\text{CH}_2)_4]$ и 0.15 г (0.5 ммоль) Bu_4NN_3 в 5 мл дихлорметана перемешивали при комнатной температуре в течение 24 часов. Реакционную смесь промыли водой (3 × 10 мл), водный слой экстрагировали дихлорметаном (3 × 5 мл), органическую фазу сконцентрировали досуха, получив 0.15 г (69 %) продукта в виде бесцветного масла. ЯМР ^1H (CDCl_3 , м.д.): 3.62 (2H, т, $\text{OCH}_2(\text{CH}_2)_3\text{N}_3$), 3.28 (2H, т, $\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2\text{N}_3$), 1.60 (20H, м, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}_3 + \text{Bu}_4\text{N}^+$), 1.43 (16H, м, Bu_4N^+), 0.99 (24H, т, Bu_4N^+). ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , м.д.): 68.2 ($\text{OCH}_2(\text{CH}_2)_3\text{N}_3$), 58.8 (Bu_4N^+), 51.9 ($\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2\text{N}_3$), 29.2 ($\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}_3$), 25.9 ($\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}_3$), 24.1 (Bu_4N^+), 19.7 (Bu_4N^+), 13.7 (Bu_4N^+). ЯМР ^{11}B (CDCl_3 , м.д.): 6.5 (1B, с), -16.8 (5B, д), -18.1 (5B, д), -22.8 (1B, д). ИК (KBr, cm^{-1}): 2469 (ν_{BH}), 2099 (ν_{N_3}). Масс-спектр, m/z : рассчитано для $\text{C}_{20}\text{H}_{55}\text{N}_4\text{B}_{12}\text{O}$ 497.4; найдено 497.3 [$\text{M}-\text{Bu}_4\text{N}^+$].

$(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2\text{N}_3]$ ((Bu_4N)₂[63]). Раствор 0.10 г (0.2 ммоль) (Bu_4N)- $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}]$ и 0.12 г (0.4 ммоль) Bu_4NN_3 в 5 мл дихлорметана перемешивали при комнатной температуре в течение 24 часов. Реакционную смесь промыли водой (3 × 10 мл), водный слой экстрагировали дихлорметаном (3 × 5 мл), органическую фазу сконцентрировали досуха, получив 0.15 г (92 %) продукта в виде бесцветного масла. ЯМР ^1H (CDCl_3 , м.д.): 3.61 (6H, м, OCH_2), 3.22 (18H, м, $\text{CH}_2\text{N}_3 + \text{Bu}_4\text{N}^+$), 1.62 (16H, м, Bu_4N^+), 0.93 (12H, т, Bu_4N^+). ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , м.д.): 72.2 (OCH_2), 69.1 (OCH_2), 67.9 (OCH_2), 58.5 (Bu_4N^+), 50.8 (CH_2N_3), 23.8 (Bu_4N^+), 19.4 (Bu_4N^+), 13.5 (Bu_4N^+). ЯМР ^{11}B (CDCl_3 , м.д.): 6.5 (1B, с), -16.7 (5B, д), -18.2 (5B, д), -23.2 (1B, д). ИК (KBr, cm^{-1}): 2465 (ν_{BH}), 2106 (ν_{N_3}). Масс-спектр, m/z : рассчитано для $\text{C}_{20}\text{H}_{55}\text{N}_4\text{B}_{12}\text{O}_2$ 513.6; найдено 513.3 [$\text{M}-\text{Bu}_4\text{N}^+$].

$(\text{Ph}_4\text{P})_2[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2\text{OCH}_2\text{C}\equiv\text{CH}]$ ((Ph_4P)₂[64]). К раствору 0.47 г (1.0 ммоль) (Bu_4N)- $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}]$ и 1.5 мл (1.44 г, 25.0 ммоль) 2-пропин-1-ола в 10 мл тетра-гидрофурана добавили 0.05 г (2.2 ммоль) натрия. Реакционную смесь

перемешивали в течение 4 дней, отфильтровали и сконцентрировали почти досуха в вакууме. Остаток растворили в 30 мл водного этанола (1:1) и обработали раствором 0.82 г (2.2 ммоль) Ph_4PCl в 25 мл горячей воды. Раствор сконцентрировали в вакууме. Образовавшийся осадок отфильтровали, промыли небольшим количеством холодной воды и высушили над P_2O_5 , получив 0.71 г (74 %) продукта. ЯМР ^1H (ацетон- d_6 , м.д.): 7.78 (8H, м, Ph_4P^+), 7.72 (16H, м, Ph_4P^+), 7.56 (16H, м, Ph_4P^+), 3.65 (2H, м), 3.58 (2H, м), 3.52 (4H, м), 3.03 (2H, д, $J = 2.4$ Гц), 2.27 (1H, т, $J = 2.4$ Гц). ЯМР ^{11}B (ацетон- d_6 , м.д.): 7.7 (1B, с), -15.5 (5B, д, $J = 128$ Гц), -17.2 (5B, д, $J = 128$ Гц), -22.1 (1B, д, $J = 126$ Гц). Вычислено для $\text{C}_{55}\text{H}_{62}\text{B}_{12}\text{O}_3\text{P}_2$: B, 13.47; C, 68.62; H, 6.49. Найдено: B, 13.45; C, 68.35; H, 6.37. Пригодные для рентгено-структурного анализа кристаллы $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2\text{OCH}_2\text{C}\equiv\text{CH}]$, были получены при стоянии фильтрата в течение 3 месяцев.

$\text{Na}(\text{Bu}_4\text{N})[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}]$ ($\text{Na}(\text{Bu}_4\text{N})[\mathbf{65}]$) и $(\text{Ph}_4\text{P})_2[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}]$ ($(\text{Ph}_4\text{P})_2[\mathbf{65}]$). К раствору 0.47 г (1.0 ммоль) $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}]$ и 1.5 мл (1.39 г, 19.8 ммоль) 3-бутин-1-ола в 10 мл тетра-гидрофурана добавили 0.04 г (1.7 ммоль) натрия. Реакционную смесь перемешивали в течение 3 дней. Образовавшийся осадок отфильтровали, промыли холодным эфиром и высушили, получив 0.35 г (62 %) $\text{Na}(\text{Bu}_4\text{N})[\mathbf{65}]$. ЯМР ^1H (ацетон- d_6 , м.д.): 3.70 (2H, м), 3.65 (4H, м), 3.55 (2H, м), 3.43 (8H, м, Bu_4N^+), 2.51 (2H, дт, $J = 6.8$ Гц, $J = 2.5$ Гц), 2.45 (1H, т, $J = 2.5$ Гц), 1.84 (8H, м, Bu_4N^+), 1.45 (8H, м, Bu_4N^+), 0.99 (12H, т, Bu_4N^+). ЯМР ^{13}C ($\text{DMCO}-d_6$, м.д.): 81.8, 72.0, 71.8, 69.4, 68.5, 67.0, 57.6 (Bu_4N^+), 23.1 (Bu_4N^+), 19.2 (Bu_4N^+), 19.1, 13.4 (Bu_4N^+). ЯМР ^{11}B (ацетон- d_6 , м.д.): 7.5 (1B, с), -15.7 (5B, д, $J = 137$ Гц), -17.2 (5B, д, $J = 138$ Гц), -21.8 (1B, д, $J = 127$ Гц). Вычислено для $\text{C}_{24}\text{H}_{60}\text{B}_{12}\text{NNaO}_3$: B, 23.02; C, 51.16; H, 10.73; N, 2.49. Найдено: B, 23.16; C, 51.00; H, 10.81; N, 2.36. Фильтрат упарили почти досуха в

вакууме. Остаток растворили в 30 мл водного этанола (1:1) и обработали раствором 0.37 г (1.0 ммоль) Ph_4PCl в 15 мл горячей воды. Раствор сконцентрировали при пониженном давлении. Образовавшийся осадок отфильтровали, промыли небольшим количеством холодной воды и высушили над P_2O_5 , получив 0.22 г (22 %) $(\text{Ph}_4\text{P})_2[\mathbf{65}]$. Вычислено для $\text{C}_{56}\text{H}_{64}\text{B}_{12}\text{O}_3\text{P}$: В, 13.28; С, 68.86; Н, 6.60. Найдено: В, 13.32; С, 68.63; Н, 6.48.

$(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{-1,2-}\mathbf{CB}_{10}\text{H}_{10}\text{CH}]$ ($(\text{Bu}_4\text{N})_2[\mathbf{66}]$). 0.37 мл (0.6 ммоль) 1.6 М раствора *n*-BuLi в гексане добавили при 0 °С к раствору 85 мг (0.6 ммоль) *орто*-карборана в 50 мл 1,2-диметоксиэтана и перемешивали при 0 °С в течение 1 ч. К реакционной смеси добавили 230 мг (0.5 ммоль) $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{O}(\text{CH}_2)_4]$ и перемешивали при 0 °С в течение 1 ч и при комнатной температуре в течение ночи. Затем к реакционной смеси добавили 0.5 мл 2 М HCl и 160 мг (0.5 ммоль) Bu_4NBr . Растворитель удалили в вакууме, остаток хроматографировали на силикагеле со смесью дихлорметан-метанол (9:1) в качестве элюента, получив 360 мг (86 %) продукта. ЯМР ^1H (CDCl_3 , м.д.): 3.95 (1H, с, $\text{CH}_{\text{карб}}$), 3.56 (2H, т, $\text{OCH}_2(\text{CH}_2)_3$), 3.25 (16H, м, Bu_4N^+), 2.31 (2H, т, $\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2$), 1.61 (16H, м, Bu_4N^+), 1.43 (20H, м, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ + Bu_4N^+), 0.97 (24H, т, Bu_4N^+). ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , м.д.): 77.2, 67.9, 61.5, 58.8 (Bu_4N^+), 37.3, 30.5, 26.4, 24.0 (Bu_4N^+), 19.6 (Bu_4N^+), 13.7 (Bu_4N^+). ЯМР ^{11}B (CDCl_3 , м.д.): 6.7 (1B, с, B_{12}), -2.8 (2B, д, C_2B_{10}), -9.6 (4B, д, C_2B_{10}), -11.2 (2B, д, C_2B_{10}), -13.6 (2B, д, C_2B_{10}), -16.4 (5B, д, B_{12}), -17.8 (5B, д, B_{12}), -22.7 (1B, д, B_{12}). ИК (CHCl_3 , cm^{-1}): 3040 ($\nu_{\text{CH-C}_2\text{B}_{10}}$), 2575 ($\nu_{\text{BH-C}_2\text{B}_{10}}$), 2475 ($\nu_{\text{BH-B}_{12}}$). Вычислено для $\text{C}_{38}\text{H}_{102}\text{B}_{22}\text{N}_2\text{O}$: В, 28.28; С, 54.27; Н, 12.22; N, 3.33. Найдено: В, 28.30; С, 54.13; Н, 12.23; N, 3.42.

$(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{-1,2-}\mathbf{CB}_{10}\text{H}_{10}\text{CMe}]$ ($(\text{Bu}_4\text{N})_2[\mathbf{67}]$). 0.25 мл (0.6 ммоль) 2.5 М раствора *n*-BuLi в гексане добавили при 0 °С к раствору 94 мг (0.6 ммоль) метил-*орто*-карборана в 50 мл тетрагидрофурана и перемешивали при 0 °С в

течение 1 ч. К реакционной смеси добавили 230 мг (0.5 ммоль) $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{O}(\text{CH}_2)_4]$ и перемешивали при 0 °С в течение 1 ч и при комнатной температуре в течение ночи. Затем к реакционной смеси добавили 0.5 мл 2 М HCl и 160 мг (0.5 ммоль) Bu_4NBr . Растворитель удалили в вакууме, остаток хроматографировали на силикагеле со смесью дихлорметан-метанол (9:1) в качестве элюента, получив 370 мг (89 %) продукта. ЯМР ^1H (CDCl_3 , м.д.): 3.55 (2H, т, $\text{OCH}_2(\text{CH}_2)_3$), 3.22 (16H, м, Bu_4N^+), 2.25 (2H, т, $\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2$), 2.03 (3H, с, CH_3), 1.60 (16H, м, Bu_4N^+), 1.44 (20H, м, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2 + \text{Bu}_4\text{N}^+$), 0.98 (24H, т, Bu_4N^+). ЯМР ^{13}C ($\text{DMCO}-d_6$, м.д.): 80.1, 76.1, 67.1, 57.5 (Bu_4N^+), 34.2, 30.7, 26.9, 23.1 (Bu_4N^+), 22.7, 19.2 (Bu_4N^+), 13.5 (Bu_4N^+). ЯМР ^{11}B ($\text{DMCO}-d_6$, м.д.): 6.7 (1B, с, B_{12}), $-(4\div 11)$ (10B, м, C_2B_{10}), -16.5 (5B, д, B_{12}), -18.0 (5B, д, B_{12}), -22.7 (1B, д, B_{12}). ИК (CHCl_3 , cm^{-1}): 2580 ($\nu_{\text{BH}}-\text{C}_2\text{B}_{10}$), 2477 ($\nu_{\text{BH}}-\text{B}_{12}$). Вычислено для $\text{C}_{39}\text{H}_{104}\text{B}_{22}\text{N}_2\text{O}$: B, 27.81; C, 54.78; H, 12.26; N, 3.28. Найдено: B, 27.74; C, 54.67; H, 12.29; N, 3.35.

$(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{-1,7-}\text{CB}_{10}\text{H}_{10}\text{CH}]$ ($(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{68}]$). 0.37 мл (0.6 ммоль) 1.6 М раствора $n\text{-BuLi}$ в гексане добавили при -78 °С к раствору 360 мг (2.5 ммоль) *мета*-карборана в 50 мл тетрагидрофурана и перемешивали в течение 2 ч. Реакционной смеси позволили нагреться до -30 °С и добавили 230 мг (0.5 ммоль) $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{O}(\text{CH}_2)_4]$, температуре позволили подняться до 10 °С в течение ночи и кипятили в течение 2 ч. Реакционную смесь охладил до комнатной температуры и добавили 0.5 мл 2 М HCl и 160 мг (0.5 ммоль) Bu_4NBr . Растворитель удалили в вакууме, остаток хроматографировали на силикагеле со смесью дихлорметан-метанол (6:1) в качестве элюента, получив 300 мг (72 %) продукта. ЯМР ^1H (метанол- d_4 , м.д.): 3.49 (2H, т, $\text{OCH}_2(\text{CH}_2)_3$), 3.44 (1H, с, $\text{CH}_{\text{карб}}$), 3.26 (16H, м, Bu_4N^+), 1.98 (2H, м, $\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2$), 1.67 (16H, м, Bu_4N^+), 1.43 (20H, м, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2 + \text{Bu}_4\text{N}^+$), 1.02 (24H, т, Bu_4N^+). ЯМР ^{13}C (метанол- d_4 , м.д.): 78.6, 69.6, 59.5 (Bu_4N^+), 56.7, 38.2, 32.0, 28.0, 24.9 (Bu_4N^+), 20.7 (Bu_4N^+), 14.1 (Bu_4N^+).

ЯМР ^{11}B (метанол- d_4 , м.д.): 6.5 (1В, с, B_{12}), -4.2 (1В, д, C_2B_{10}), -11.0 (5В, д, C_2B_{10}), -13.6 (2В, д, C_2B_{10}), -15.2 (2В, д, C_2B_{10}), -16.4 (5В, д, B_{12}), -18.2 (5В, д, B_{12}), -23.0 (1В, д, B_{12}). ИК (CHCl_3 , см^{-1}): 3033 ($\nu_{\text{CH}}-\text{C}_2\text{B}_{10}$), 2598 ($\nu_{\text{BH}}-\text{C}_2\text{B}_{10}$), 2482 ($\nu_{\text{BH}}-\text{B}_{12}$). Вычислено для $\text{C}_{38}\text{H}_{102}\text{B}_{22}\text{N}_2\text{O}$: В, 28.28; С, 54.27; Н, 12.22; N, 3.33. Найдено: В, 28.23; С, 54.19; Н, 12.07; N, 3.34.

$\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{-1,12-CB}_{10}\text{H}_{10}\text{CH}]$ ($\text{Cs}_2[69]$). 0.37 мл (0.6 ммоль) 1.6 М раствора $n\text{-BuLi}$ в гексане добавили при -78°C к раствору 360 мг (2.5 ммоль) *пара*-карборана в 50 мл тетрагидрофурана и перемешивали в течение 2 ч. Реакционной смеси позволили нагреться до -30°C и добавили 230 мг (0.5 ммоль) $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{O}(\text{CH}_2)_4]$, температуре позволили подняться до 10°C в течение ночи и кипятили в течение 2 ч. Реакционную смесь охладили до комнатной температуры и добавили 0.5 мл 2 М HCl и 160 мг (0.5 ммоль) Bu_4NBr . Растворитель удалили в вакууме, остаток хроматографировали на силикагеле со смесью дихлорметан-метанол (6:1) в качестве элюента. Элюат упарили досуха, растворили в 15 мл метанола и обработали 300 мг (2.0 ммоль) CsF в 10 мл метанола. Выпавший осадок отфильтровали, промыли метанолом и высушили над P_2O_5 , получив 230 мг (77 %) продукта. ЯМР ^1H ($\text{DMCO-}d_6$, м.д.): 3.62 (1Н, с, $\text{CH}_{\text{карб}}$), 3.10 (2Н, т, $\text{OCH}_2(\text{CH}_2)_3$), 1.57 (2Н, т, $\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2$), 1.08 (4Н, м, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$). ЯМР ^{13}C ($\text{DMCO-}d_6$, м.д.): 85.0, 67.4, 58.8, 38.4, 31.1, 26.2. ЯМР ^{11}B ($\text{DMCO-}d_6$, м.д.): 6.3 (1В, с, B_{12}), -12.6 (5В, д, C_2B_{10}), -15.1 (5В, д, C_2B_{10}), -16.8 (5В, д, B_{12}), -18.2 (5В, д, B_{12}), -22.8 (1В, д, B_{12}). ИК (CHCl_3 , см^{-1}): 3051 ($\nu_{\text{CH}}-\text{C}_2\text{B}_{10}$), 2606 ($\nu_{\text{BH}}-\text{C}_2\text{B}_{10}$), 2474 ($\nu_{\text{BH}}-\text{B}_{12}$). Вычислено для $\text{C}_6\text{H}_{30}\text{B}_{22}\text{OCs}_2$: В, 38.24; С, 11.59; Н, 4.86. Найдено: В, 38.08; С, 11.47; Н, 4.88.

Общая методика синтеза эфиров кислот $\text{Cs}_2[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{OC}_6\text{H}_4\text{-X-COOMe}]$. К раствору 0.21 г (0.5 ммоль) $(\text{Bu}_4\text{N})[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{O}(\text{CH}_2)_4]$ в 25 мл ацетонитрила добавили 0.07 г (0.5 ммоль) метилового эфира гидроксибензойной

кислоты и 0.70 г (5.0 ммоль) K_2CO_3 и нагревали до кипения в течение 4 ч. Реакционную смесь охладили до комнатной температуры, отфильтровали и упарили при пониженном давлении. Остаток растворили в метаноле и добавили 0.15 г (1.0 ммоль) CsF в 10 мл метанола. Выпавший осадок отфильтровали, промыли метанолом и высушили на воздухе.

$Cs_2[2-B_{10}H_9O(CH_2)_4OC_6H_4-2-COOMe]$ ($Cs_2[70]$). Выход 0.22 г (73 %). ЯМР 1H (ДМСО- d_6 , м.д.): 7.62 (1H, д, Ar), 7.53 (1H, т, Ar), 7.15 (1H, д, Ar), 7.01 (1H, т, Ar), 3.97 (2H, т, $BOCH_2(CH_2)_2CH_2O$), 3.81 (3H, с, $COOCH_3$), 3.08 (2H, т, $BOCH_2(CH_2)_2CH_2O$), 1.61 (2H, м, $BOCH_2CH_2CH_2CH_2O$), 1.41 (2H, м, $BOCH_2CH_2CH_2CH_2O$). ЯМР ^{13}C (ДМСО- d_6 , м.д.): 168.1 ($COOCH_3$), 159.4 (Ar), 134.8 (Ar), 132.2 (Ar), 122.0 (Ar), 121.2 (Ar), 115.3 (Ar), 71.7 (OCH_2), 70.3 (OCH_2), 53.0 ($COOCH_3$), 29.7 ($OCH_2(CH_2)_2CH_2O$), 27.5 ($OCH_2(CH_2)_2CH_2O$). ЯМР ^{11}B (ДМСО- d_6 , м.д.): -1.9 (1B, с), -3.1 (1B, д), -5.5 (1B, д), -23.7 (4B, д), -29.0 (2B, д), -34.0 (1B, д). Вычислено для $C_{12}H_{24}B_{10}O_4Cs_2$: B, 17.83; C, 23.78; H, 3.99. Найдено: B, 17.42; C, 23.11; H, 4.10.

$Cs_2[2-B_{10}H_9O(CH_2)_4OC_6H_4-3-COOMe]$ ($Cs_2[71]$). Выход 0.23 г (76 %). ЯМР 1H (ДМСО- d_6 , м.д.): 7.53 (1H, д, Ar), 7.44 (2H, с + т, Ar), 7.11 (1H, д, Ar), 3.97 (2H, т, $BOCH_2(CH_2)_2CH_2O$), 3.81 (3H, с, $COOCH_3$), 3.07 (2H, т, $BOCH_2(CH_2)_2CH_2O$), 1.61 (2H, м, $BOCH_2CH_2CH_2CH_2O$), 1.44 (2H, м, $BOCH_2CH_2CH_2CH_2O$). ЯМР ^{13}C (ДМСО- d_6 , м.д.): 166.5 ($COOCH_3$), 159.3 (Ar), 131.3 (Ar), 130.3 (Ar), 121.5 (Ar), 120.1 (Ar), 114.9 (Ar), 70.4 (OCH_2), 68.6 (OCH_2), 52.6 ($COOCH_3$), 28.6 ($OCH_2(CH_2)_2CH_2O$), 26.2 ($OCH_2(CH_2)_2CH_2O$). ЯМР ^{11}B (ДМСО- d_6 , м.д.): -1.9 (1B, с), -3.1 (1B, д), -5.5 (1B, д), -23.7 (4B, д), -29.1 (2B, д), -34.1 (1B, д). Вычислено для $C_{12}H_{24}B_{10}O_4Cs_2$: B, 17.83; C, 23.78; H, 3.99. Найдено: B, 17.78; C, 23.49; H, 4.02.

$Cs_2[2-B_{10}H_9O(CH_2)_4OC_6H_4-4-COOMe]$ ($Cs_2[72]$). Выход 0.21 г (70 %). ЯМР 1H (ДМСО- d_6 , м.д.): 7.82 (2H, д, Ar, $J = 8.8$ Гц), 7.01 (2H, д, Ar, $J = 8.8$ Гц), 3.95 (2H, т,

BOCH₂(CH₂)₂CH₂O), 3.81 (3H, с, COOCH₃), 3.08 (2H, т, BOCH₂(CH₂)₂CH₂O), 1.61 (2H, м, BOCH₂CH₂CH₂CH₂O), 1.33 (2H, м, BOCH₂CH₂CH₂CH₂O). ЯМР ¹³C (ДМСО-*d*₆, м.д.): 165.6 COOCH₃), 162.4 (Ar), 131.1 (Ar), 121.1 (Ar), 114.2 (Ar), 69.,7 (CH₂O), 67.9 (CH₂O), 51.2 (COOCH₃), 27.7 (OCH₂(CH₂)₂CH₂O), 25.4 (OCH₂(CH₂)₂CH₂O). ЯМР ¹¹B (ДМСО-*d*₆, м.д.): -1.9 (1B, с), -3.1 (1B, д), -5.4 (1B, д), -23.6 (4B, д), -29.1 (2B, д), -34.0 (1B, д). Вычислено для C₁₂H₂₄B₁₀O₄Cs₂: B, 17.83; C, 23.78; H, 3.99. Найдено: B, 17.89; C, 23.56; H, 4.07.

Общая методика синтеза метиловых эфиров кислот Cs₂[2-B₁₀H₉(OCH₂CH₂)₂-OC₆H₄-X-COOMe]. К раствору 0.22 г (0.5 ммоль) (Bu₄N)[2-B₁₀H₉O(CH₂CH₂)₂O] в 25 мл ацетонитрила добавили 0.07 г (0.5 ммоль) метилового эфира гидроксibenзойной кислоты и 0.70 г (5.0 ммоль) K₂CO₃ и нагревали до кипения в течение 3 часов. Реакционную смесь охладили до комнатной температуры, отфильтровали и упарили при пониженном давлении. Остаток растворили в метаноле и добавили 0.15 г (1.0 ммоль) CsF в 10 мл метанола. Выпавший осадок отфильтровали, промыли метанолом и высушили на воздухе.

Cs₂[2-B₁₀H₉(OCH₂CH₂)₂OC₆H₄-2-COOMe] (Cs₂[73]). Выход 0.22 г (71 %). ЯМР ¹H (ДМСО-*d*₆, м.д.): 7.70 (1H, д, Ar), 7.54 (1H, т, Ar), 7.14 (2H, д, Ar), 7.01 (1H, т, Ar), 4.11 (2H, т, OCH₂), 3.81 (3H, с, COOCH₃), 3.67 (2H, т, OCH₂), 3.32 (2H, т, OCH₂), 3.12 (2H, т, OCH₂). ЯМР ¹³C (ДМСО-*d*₆, м.д.): 167.8 (COOCH₃), 159.2 (Ar), 135.2 (Ar), 132.3 (Ar), 122.1 (Ar), 122.0 (Ar), 115.7 (Ar), 74.2 (OCH₂), 71.0 (OCH₂), 70.2 (OCH₂), 70.1 (OCH₂), 53.7 (COOCH₃). ЯМР ¹¹B (ДМСО-*d*₆, м.д.): -2.2 (1B, с), -2.7 (1B, д), -5.6 (1B, д), -23.7 (4B, д), -29.4 (2B, д), -33.8 (1B, д). Вычислено для C₁₂H₂₄B₁₀O₅Cs₂: B, 17.37; C, 23.16; H, 3.89. Найдено: B, 16.96; C, 22.61; H, 4.16.

Cs₂[2-B₁₀H₉(OCH₂CH₂)₂OC₆H₄-3-COOMe] (Cs₂[74]). Выход 0.23 г (72 %). ЯМР ¹H (ДМСО-*d*₆, м.д.): 7.53 (1H, д, Ar), 7.42 (2H, с + т, Ar), 7.21 (1H, д, Ar), 4.12 (2H, т, OCH₂), 3.81 (3H, с, COOCH₃), 3.68 (2H, т, OCH₂), 3.32 (2H, т, OCH₂), 3.13 (2H, т,

OCH₂). ЯМР ¹³C (ДМСО-*d*₆, м.д.): 166.5 (COOCH₃), 159.0 (Ar), 131.4 (Ar), 130.3 (Ar), 121.9 (Ar), 120.5 (Ar), 114.8 (Ar), 72.8 (OCH₂), 69.8 (OCH₂), 68.8 (OCH₂), 67.9 (OCH₂), 52.6 (COOCH₃). ЯМР ¹¹B (ДМСО-*d*₆, м.д.): -2.0 (1В, с), -2.7 (1В, д), -5.6 (1В, д), -23.7 (4В, д), -29.3 (2В, д), -33.8 (1В, д). Вычислено для C₁₂H₂₄B₁₀O₅Cs₂: В, 17.37; С, 23.16; Н, 3.89. Найдено: В, 17.30; С, 23.12; Н, 3.98.

Cs₂[2-B₁₀H₉(OCH₂CH₂)₂OC₆H₄-4-COOMe] (Cs₂[75]). Выход 0.22 г (69 %). ЯМР ¹H (ДМСО-*d*₆, м.д.): 7.83 (2H, д, Ar, *J* = 8.9 Гц), 7.02 (2H, д, Ar, *J* = 8.9 Гц), 4.11 (2H, т, OCH₂), 3.81 (3H, с, COOCH₃), 3.64 (2H, т, OCH₂), 3.31 (2H, т, OCH₂), 3.14 (2H, т, OCH₂). ЯМР ¹³C (ДМСО-*d*₆, м.д.): 165.6 (COOCH₃), 162.3 (Ar), 131.1 (Ar), 121.1 (Ar), 114.6 (Ar), 72.4 (OCH₂), 69.4 (OCH₂), 68.3 (OCH₂), 67.5 (OCH₂), 51.8 (COOCH₃). ЯМР ¹¹B (ДМСО-*d*₆, м.д.): -2.0 (1В, с), -2.7 (1В, д), -5.5 (1В, д), -23.7 (4В, д), -29.3 (2В, д), -33.9 (1В, д). Вычислено для C₁₂H₂₄B₁₀O₅Cs₂: В, 17.37; С, 23.16; Н, 3.89. Найдено: В, 17.43; С, 23.01; Н, 4.05.

Общая методика гидролиза Cs₂[2-B₁₀H₉O(CH₂)₄OC₆H₄-X-COOMe] и Cs₂[2-B₁₀H₉(OCH₂CH₂)₂OC₆H₄-X-COOMe]. К раствору 0.22 г (0.5 ммоль) сложноэфирного эфира Cs₂[2-B₁₀H₉O(CH₂)₄OC₆H₄-X-COOMe] или Cs₂[2-B₁₀H₉(OCH₂CH₂)₂OC₆H₄-X-COOMe] в 20 мл воды добавили 3 мл конц. HCl и реакционную смесь нагревали до кипения в течение 5 часов. Растворитель упарили в вакууме. Остаток растворили в 10 мл воды и добавили 0.18 г (0.6 ммоль) Ph₄PCl. Выпавший осадок отфильтровали, промыли водой и высушили над P₂O₅.

(Ph₄P)₂[2-B₁₀H₉O(CH₂)₄OC₆H₄-3-COOH] ((Ph₄P)₂[76]). Выход 0.19 г (76 %). ЯМР ¹H (ДМСО-*d*₆, м.д.): 7.93 (8H, м, Ph₄P⁺), 7.79 (16H, м, Ph₄P⁺), 7.72 (16H, м, Ph₄P⁺), 7.48 (1H, д, Ar), 7.37 (2H, с + т, Ar), 7.16 (1H, д, Ar), 3.91 (2H, т, BOCH₂(CH₂)₂CH₂O), 3.14 (2H, т, BOCH₂(CH₂)₂CH₂O), 1.53 (4H, м, BOCH₂(CH₂)₂CH₂O). ЯМР ¹³C (ДМСО-*d*₆, м.д.): 167.5 (COOH), 159.1 (Ar), 135.8 (Ph₄P⁺), 134.9 (Ph₄P⁺), 132.5 (Ar), 130.8 (Ph₄P⁺), 130.1 (Ar), 121.7 (Ar), 119.7 (Ar),

118.1 (Ph_4P^+), 115.0 (Ar), 71.8 (OCH_2), 68.0 (OCH_2), 31.1 ($\text{BOCH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{O}$), 25.9 ($\text{BOCH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{O}$). ЯМР ^{11}B ($\text{DMCO}-d_6$, м.д.): -1.3 (1В, с), -2.3 (1В, д), -6.5 (1В, д), -23.6 (4В, д), -29.8 (2В, д), -33.2 (1В, д). ИК (ваз. масло, см^{-1}): 2463 (ν_{BH}), 1704 (ν_{COOH}). Вычислено для $\text{C}_{59}\text{H}_{62}\text{B}_{10}\text{O}_4\text{P}_2$: В, 10.75; С, 70.50; Н, 6.22. Найдено: В, 10.82; С, 67.89; Н, 6.40.

$(\text{Ph}_4\text{P})_2[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{OC}_6\text{H}_4\text{-4-COOH}]$ ($(\text{Ph}_4\text{P})_2[77]$). Выход 0.21 г (84 %). ЯМР ^1H ($\text{DMCO}-d_6$, м.д.): 7.95 (8H, м, Ph_4P^+), 7.80 (18H, м, $\text{Ph}_4\text{P}^+ + \text{Ar}$), 7.73 (16H, м, Ph_4P^+), 6.97 (2H, д, Ar), 3.95 (2H, т, $\text{BOCH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{O}$), 3.07 (2H, т, $\text{BOCH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{O}$), 1.57 (2H, м, $\text{BOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 1.33 (2H, м, $\text{BOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$). ЯМР ^{13}C ($\text{DMCO}-d_6$, м.д.): 167.4 (COOH), 162.9 (Ar), 135.8 (Ph_4P^+), 134.9 (Ph_4P^+), 131.7 (Ar), 130.8 (Ph_4P^+), 122.9 (Ar), 118.1 (Ph_4P^+), 114.7 (Ar), 70.4 (OCH_2), 68.6 (OCH_2), 28.5 ($\text{BOCH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{O}$), 26.2 ($\text{BOCH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{O}$). ЯМР ^{11}B ($\text{DMCO}-d_6$, м.д.): -1.9 (1В, с), -3.2 (1В, д), -5.6 (1В, д), -23.7 (4В, д), -29.3 (2В, д), -34.1 (1В, д). ИК (ваз. масло, см^{-1}): 2467 (ν_{BH}), 1687 (ν_{COOH}). Вычислено для $\text{C}_{59}\text{H}_{62}\text{B}_{10}\text{O}_4\text{P}_2$: В, 10.75; С, 70.50; Н, 6.22. Найдено: В, 10.80; С, 65.41; Н, 6.06.

$\text{K}[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{O}(\text{H})(\text{CH}_2)_4\text{OC}_6\text{H}_4\text{-4-COOH}]$ ($\text{K}[77']$). К раствору 0.12 г. (0.28 ммоль) $\text{K}_2[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{OC}_6\text{H}_4\text{-4-COOMe}]$ в 20 мл воды добавили 2 мл конц. HCl и нагревали до кипения в течение 5 часов. Реакционную смесь охладили до комнатной температуры и упарили под вакуумом. Полученный остаток растворили в 20 мл ацетонитрила, отфильтровали и упарили под вакуумом. Полученный остаток высушили над P_2O_5 , получив 0.92 г (92 %) продукта. ЯМР ^1H ($\text{DMCO}-d_6$, м.д.): 7.81 (2H, д, Ar), 6.96 (2H, д, Ar), 3.98 (2H, т, $\text{BOCH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{O}$), 3.56 (2H, т, $\text{BOCH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{O}$), 1.56 (4H, м, $\text{BOCH}_2\text{-(CH}_2)_2\text{CH}_2\text{O}$). ЯМР ^{13}C ($\text{DMCO}-d_6$, м.д.): 167.4 (COOH), 162.7 (Ar), 131.7 (Ar), 123.2 (Ar), 114.7 (Ar), 72.2 (OCH_2) 68.0 (OCH_2), 26.2 ($\text{BOCH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{O}$), 25.2 ($\text{BOCH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{O}$). ЯМР ^{11}B ($\text{DMCO}-d_6$, м.д.): -1.5 (1В, с), -2.2 (1В, д), -6.8 (1В, д), -23.6 (4В, д), -30.0 (2В, д), -33.0 (1В, д). ИК (ваз.

масло, cm^{-1}): 2467 (ν_{BH}), 1677 (ν_{COOH}). Вычислено для $\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{B}_{10}\text{O}_4\text{K}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$: В, 26.86; С, 32.82; Н, 6.76. Найдено: В, 26.07; С, 32.41; Н, 6.98.

$(\text{Ph}_4\text{P})[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{O}(\text{H})(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-3-COOH}]$ ($(\text{Ph}_4\text{P})[78']$). Выход 0.13 г (76 %). ЯМР ^1H ($\text{DMCO-}d_6$, м.д.): 7.93 (4H, м, Ph_4P^+), 7.79 (8H, м, Ph_4P^+), 7.72 (8H, м, Ph_4P^+), 7.52 (1H, д, Ar), 7.38 (2H, с + т, Ar), 7.19 (1H, д, Ar), 4.09 (2H, т, OCH_2), 3.69 (2H, т, OCH_2), 3.64 (2H, т, OCH_2), 3.57 (2H, т, OCH_2). ЯМР ^{13}C ($\text{DMCO-}d_6$, м.д.): 167.5 (COOH), 158.9 (Ar), 135.8 (Ph_4P^+), 134.9 (Ph_4P^+), 132.6 (Ar), 130.8 (Ph_4P^+), 130.1 (Ar), 122.0 (Ar), 119.8 (Ar), 118.1 (Ph_4P^+), 114.9 (Ar), 72.5 (OCH_2), 69.4 (OCH_2), 69.0 (OCH_2), 67.8 (OCH_2). ЯМР ^{11}B ($\text{DMCO-}d_6$, м.д.): -1.2 (1B, с), -1.8 (1B, д), -7.0 (1B, д), -23.7 (4B, д), -30.3 (2B, д), -32.9 (1B, д). ИК (ваз. масло, cm^{-1}): 2467 (ν_{BH}), 1687 (ν_{COOH}). Вычислено для $\text{C}_{35}\text{H}_{43}\text{B}_{10}\text{O}_5\text{P}$: В, 15.83; С, 61.57; Н, 6.35. Найдено: В, 15.92; С, 60.89; Н, 6.42.

$(\text{Ph}_4\text{P})_2[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-4-COOH}]$ ($(\text{Ph}_4\text{P})_2[79]$). Выход 0.22 г (86 %). ЯМР ^1H ($\text{DMCO-}d_6$, м.д.): 7.97 (8H, м, Ph_4P^+), 7.82 (18H, м, $\text{Ph}_4\text{P}^+ + \text{Ar}$), 7.73 (16H, м, Ph_4P^+), 7.02 (2H, д, Ar), 4.08 (2H, т, OCH_2), 3.64 (2H, т, OCH_2), 3.28 (2H, т, OCH_2), 3.14 (2H, т, OCH_2). ЯМР ^{13}C ($\text{DMCO-}d_6$, м.д.): 167.4 (COOH), 162.6 (Ar), 135.8 (Ph_4P^+), 134.9 (Ph_4P^+), 131.7 (Ar), 130.8 (Ph_4P^+), 123.2 (Ar), 118.1 (Ph_4P^+), 114.7 (Ar), 72.7 (OCH_2), 70.2 (OCH_2), 68.9 (OCH_2), 68.0 (OCH_2). ЯМР ^{11}B ($\text{DMCO-}d_6$, м.д.): -1.5 (1B, с), -3.1 (1B, д), -5.6 (1B, д), -23.6 (4B, д), -29.3 (2B, д), -34.0 (1B, д). ИК (ваз. масло, cm^{-1}): 2462 (ν_{BH}), 1686 (ν_{COOH}). Вычислено для $\text{C}_{59}\text{H}_{62}\text{B}_{10}\text{O}_5\text{P}_2$: В, 10.59; С, 69.39; Н, 6.12. Найдено: В, 10.64; С, 66.81; Н, 6.21.

$\text{K}[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{O}(\text{H})(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-4-COOH}]$ ($\text{K}[79']$). К раствору 0.12 г. (0.28 ммоль) $\text{K}_2[2\text{-B}_{10}\text{H}_9(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2\text{OC}_6\text{H}_4\text{-4-COOMe}]$ в 20 мл воды добавили 2 мл конц. HCl и нагревали до кипения в течение 5 часов. Реакционную смесь охладили до комнатной температуры и упарили под вакуумом. Полученный остаток растворили в 20 мл ацетонитрила, отфильтровали и упарили под вакуумом. Полученный

остаток высушили ад P_2O_5 , получив 0.93 г (93 %) продукта. ЯМР 1H (ДМСО- d_6 , м.д.): 7.81 (2H, д, Ar), 7.01 (2H, д, Ar), 4.12 (2H, т, OCH_2), 3.69 (2H, т, OCH_2), 3.61 (2H, т, OCH_2), 3.53 (2H, т, OCH_2). ЯМР ^{13}C (ДМСО- d_6 , м.д.): 167.4 (COOH), 162.5 (Ar), 131.7 (Ar), 123.4 (Ar), 114.7 (Ar), 70.7 (OCH_2), 68.9 (OCH_2), 67.8 (OCH_2). ЯМР ^{11}B (ДМСО- d_6 , м.д.): -1.5 (1B, с), -2.1 (1B, д), -6.4 (1B, д), -23.6 (4B, д), -29.8 (2B, д), -33.3 (1B, д). ИК (ваз. масло, cm^{-1}): 2477 (ν_{BH}), 1686 (ν_{COOH}). Вычислено для $C_{11}H_{23}B_{10}O_5K \cdot 2H_2O$: B, 25.83; C, 31.57; H, 6.50. Найдено: B, 25.68; C, 31.42; H, 6.56.

$(Bu_4N)_2[2-B_{10}H_9O(CH_2)_4CN]$ $((Bu_4N)_2[80])$. К раствору 0.42 г (1.0 ммоль) $(Bu_4N)[2-B_{10}H_9O(CH_2)_4]$ и 0.36 г (1.0 ммоль) Bu_4I в 50 мл дихлорметана добавили раствор 0.1 г (1.0 ммоль) цианида натрия в 1 М раствора NaOH в воде. Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 24 часов. Органическую фракцию отделили и сконцентрировали в вакууме, получив 0.54 г (77 %) продукта. ЯМР 1H (метанол- d_4 , м.д.): 3.42 (2H, т, $OCH_2(CH_2)_3CN$), 3.22 (16H, м, Bu_4N^+), 2.42 (2H, т, $O(CH_2)_3CH_2CN$), 1.77 (16H, м, Bu_4N^+), 1.62 (4H, м, $OCH_2(CH_2)_2CH_2CN$), 1.41 (16H, м, Bu_4N^+), 1.01 (24H, т, Bu_4N^+). ЯМР ^{11}B (метанол- d_4 , м.д.): -1.6 (1B, с), -4.2 (1B, д), -5.8 (1B, д), -24.4 (4B, д), -30.1 (2B, д), -34.9 (1B, д). ИК (ваз. масло, cm^{-1}): 2432 (ν_{BH}), 2469 (ν_{BH}), 2492 (ν_{BH}), 2242 (ν_{CN}). Вычислено для $C_{37}H_{89}B_{10}ON_3$: B, 15.44; C, 63.47; H, 12.81; N, 6.00. Найдено: B, 15.32; C, 63.23; H, 12.99; N, 6.02.

$(Bu_4N)_2[2-B_{10}H_9O(CH_2)_4COOH]$ $((Bu_4N)_2[81])$. К раствору 0.29 г (0.5 ммоль) $(Bu_4N)_2[80]$ в 50 мл метанола добавили раствор 4.2 г KOH в 25 мл воды и реакционную смесь нагревали до кипения в течение суток. Раствор охладили, довели до pH 3 добавлением HCl и упарили досуха. Остаток растворили в 200 мл воды и дважды экстрагировали 200 мл дихлорметана. Органическую часть высушили над $MgSO_4$ и упарили в вакууме, получив 0.23 г (76 %) продукта. ЯМР 1H (метанол- d_4 , м.д.): 3.41 (2H, т, $OCH_2(CH_2)_3COOH$), 3.22 (16H, м, Bu_4N^+), 2.31 (2H,

т, $\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2\text{COOH}$), 1.78 (16H, м, Bu_4N^+), 1.61 (4H, м, $\text{OCH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{COOH}$), 1.42 (16H, м, Bu_4N^+), 1.01 (24H, т, Bu_4N^+). ЯМР ^{11}B (метанол- d_4 , м.д.): -1.6 (1В, с), -4.0 (1В, д), -5.9 (1В, д), -24.6 (4В, д), -30.4 (2В, д), -35.0 (1В, д). ИК (ваз. масло, см^{-1}): 2450 (ν_{NH}), 2479 (ν_{NH}), 2490 (ν_{NH}), 1701 (ν_{COOH}). Вычислено для $\text{C}_{37}\text{H}_{90}\text{B}_{10}\text{O}_3\text{N}_2$: В, 15.03; С, 61.79; Н, 12.61; N, 3.89. Найдено: В, 15.13; С, 61.59; Н, 12.73; N, 4.02.

Общая методика синтеза эфиров $\text{Cs}[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{NH}_2(\text{CH}_2)_n\text{COOEt}]$. К раствору 5 ммоль $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_n\text{COOEt}\cdot\text{HCl}$ в 30 мл этанола добавили 0.25 ммоль NaOH и затем 0.21 г (0.5 ммоль) $(\text{Bu}_4\text{N})[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{O}(\text{CH}_2)_4]$. Реакционную смесь кипятили в течение суток и охладили до комнатной температуры. Растворитель отогнали на роторном испарителе. Остаток растворили 30 мл дихлорметана, отфильтровали и фильтрат упарили в вакууме. Полученный осадок растворили в 10 мл этанола, после чего к раствору добавили 0.15 г (1.0 ммоль) CsF в 5 мл этанола. Выпавший осадок отфильтровали и высушили над P_2O_5 .

$\text{Cs}[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOEt}]$ ($\text{Cs}[82]$). Выход 0.15 г (71 %). ЯМР ^1H ($\text{DMCO}-d_6$, м.д.): 4.21 (2H, м, CH_2CH_3), 3.82 (2H, с, $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$), 3.12 (2H, т, $\text{OCH}_2(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$), 2.79 (2H, т, $\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2\text{NH}_2$), 1.56 (2H, м, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$), 1.45 (2H, м, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$), 1.21 (3H, т, CH_2CH_3). ЯМР ^{11}B ($\text{DMCO}-d_6$, м.д.): -2.1 (1В, с), -2.5 (1В, д), -6.0 (1В, д), -23.8 (4В, д), -29.5 (2В, д), -33.9 (1В, д). ИК (ваз. масло, см^{-1}): 2448 (ν_{NH}), 1744 (ν_{COO}).

$\text{Cs}[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{NH}_2(\text{CH}_2)_3\text{COOEt}]$ ($\text{Cs}[83]$). Выход 0.17 г (75 %). ЯМР ^1H ($\text{DMCO}-d_6$, м.д.): 4.18 (2H, м, CH_2CH_3), 3.11 (2H, т, $\text{OCH}_2(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$), 2.92 (2H, т, $\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2\text{NH}_2$), 2.79 (2H, т, $\text{NH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{COOC}_2\text{H}_5$), 2.42 (2H, т, $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$), 2.01 (2H, м, $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$), 1.57 (2H, м, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$), 1.44 (2H, м, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$), 1.22 (3H, т, $\text{COOCH}_2\text{CH}_3$). ЯМР ^{11}B ($\text{DMCO}-d_6$, м.д.): -2.1 (1В, с), -2.5 (1В, д), -6.0 (1В, д), -23.7 (4В, д), -29.5 (2В, д), -33.9 (1В, д). ИК (ваз. масло, см^{-1}): 2442 (ν_{NH}), 1734 (ν_{COO}).

Общая методика синтеза эфиров Cs[2-B₁₀H₉(OCH₂CH₂)₂-NH₂(CH₂)_nCOOEt]. К раствору 5 ммоль NH₂(CH₂)_nCOOEt·HCl в 30 мл этанола добавили 0.25 ммоль NaOH и затем 0.21 г (0.5 ммоль) (Bu₄N)[2-B₁₀H₉O(CH₂CH₂)₂O]. Реакционную смесь кипятили в течение суток и охладили до комнатной температуры. Растворитель отогнали на роторном испарителе. Остаток растворили 30 мл дихлорметана, отфильтровали и фильтрат упарили в вакууме. Полученный осадок растворили в 10 мл этанола, после чего к раствору добавили 0.15 г (1.0 ммоль) CsF в 5 мл этанола. Выпавший осадок отфильтровали и высушили над P₂O₅.

Cs[2-B₁₀H₉(OCH₂CH₂)₂NH₂CH₂COOEt] (Cs[84]). Выход 0.18 г (73 %). ЯМР ¹H (ДМСО-*d*₆, м.д.): 4.22 (2H, м, CH₂CH₃), 3.79 (2H, с, NH₂CH₂COOC₂H₅), 3.58 (2H, т, OCH₂), 3.42 (2H, т, OCH₂), 3.29 (2H, т, OCH₂), 2.98 (2H, т, OCH₂CH₂NH₂), 1.20 (3H, т, CH₂CH₃). ЯМР ¹¹B (ДМСО-*d*₆, м.д.): -2.3 (1B, с), -2.6 (1B, д), -5.7 (1B, д), -23.7 (4B, д), -29.4 (2B, д), -33.8 (1B, д). ИК (ваз. масло, см⁻¹): 2450 (ν_{BH}), 1736 (ν_{COO}).

Cs[2-B₁₀H₉(OCH₂CH₂)₂NH₂(CH₂)₃COOEt] (Cs[85]). Выход 0.18 г (76 %). ЯМР ¹H (ДМСО-*d*₆, м.д.): 4.10 (2H, м, CH₂CH₃), 3.61 (2H, т, OCH₂), 3.41 (2H, т, OCH₂), 3.33 (2H, т, OCH₂), 3.09 (4H, м, NH₂CH₂CH₂CH₂COOC₂H₅ + OCH₂CH₂NH₂), 2.41 (2H, т, NH₂CH₂CH₂-CH₂COOC₂H₅), 1.92 (2H, м, NH₂CH₂CH₂CH₂COOC₂H₅), 1.21 (3H, т, CH₂CH₃). ЯМР ¹¹B (ДМСО-*d*₆, м.д.): -2.3 (1B, с), -2.6 (1B, д), -5.9 (1B, д), -23.7 (4B, д), -29.4 (2B, д), -33.8 (1B, д). ИК (ваз. масло, см⁻¹): 2446 (ν_{BH}), 1740 (ν_{COO}).

Общая методика гидролиза эфиров Cs[2-B₁₀H₉(OCH₂CH₂)₂-NH₂(CH₂)_nCOOEt]. К раствору 0.25 ммоль Cs[2-B₁₀H₉(OCH₂CH₂)₂NH₂(CH₂)_nCOOEt] в 25 мл воды добавили 1 мл конц. HCl и реакционную смесь нагревали до кипения в течение 5 часов, после чего растворитель удалили в вакууме. Остаток высушили над P₂O₅.

Cs[2-B₁₀H₉(OCH₂CH₂)₂NH₂CH₂COOH] (Cs[86]). Выход 0.10 г (94 %). ЯМР ¹H (D₂O, м.д.): 3.91 (2H, с, NH₂CH₂COOH), 3.60 (2H, т, OCH₂), 3.43 (2H, т, OCH₂), 3.31 (2H, т, OCH₂), 3.10 (2H, т, OCH₂CH₂NH₂). ЯМР ¹¹B (D₂O, м.д.): -2.1 (1B, с), -2.5 (1B, д), -5.6 (1B, д), -23.5 (4B, д), -29.3 (2B, д), -33.6 (1B, д). ИК (ваз. масло, см⁻¹): 2450 (ν_{BH}), 1701 (ν_{COOH}). Вычислено для C₆H₂₂B₁₀O₄NCs: B, 26.16; C, 17.44; H, 5.37; N, 3.39. Найдено: B, 26.22; C, 17.32; H, 5.46; N, 3.44.

Cs[2-B₁₀H₉(OCH₂CH₂)₂NH₂(CH₂)₃COOH] (Cs[87]). Выход 0.10 г (95 %). ЯМР ¹H (D₂O, м.д.): 3.60 (2H, т, OCH₂), 3.42 (2H, т, OCH₂), 3.32 (2H, т, OCH₂), 3.12 (2H, т, OCH₂CH₂NH₂), 3.09 (2H, т, NH₂CH₂CH₂CH₂COOH), 2.42 (2H, т, NH₂CH₂CH₂CH₂COOH), 1.91 (2H, м, NH₂CH₂CH₂CH₂COOH). ЯМР ¹¹B (D₂O, м.д.): -2.1 (1B, с), -2.5 (1B, д), -5.6 (1B, д), -23.6 (4B, д), -29.3 (2B, д), -33.7 (1B, д). ИК (ваз. масло, см⁻¹): 2452 (ν_{BH}), 1698 (ν_{COOH}). Вычислено для C₈H₂₆B₁₀O₄NCs: B, 24.50; C, 21.77; H, 5.94; N, 3.17. Найдено: B, 24.62; C, 21.53; H, 6.08; N, 3.21.

Cs₂[2-B₁₀H₉O(CH₂)₄OC₆H₄-4-CH₂CH(NHCOCF₃)(COOEt)] (Cs₂[88]). К раствору 0.21 г (0.5 ммоль) (Bu₄N)[2-B₁₀H₉O(CH₂)₄] в 20 мл ацетонитрила добавили 0.15 г (0.5 ммоль) этилового эфира *N*-(трифторацетил)-L-тирозина и 0.70 г (5.0 ммоль) K₂CO₃. Реакционную смесь нагревали при кипении в течение 8 часов, охладили до комнатной температуры, отфильтровали и упарили в вакууме. Остаток растворили в 10 мл этанола и добавили 0.15 г (1.0 моль) CsF в 10 мл этанола. Выпавший осадок отфильтровали, промыли дихлорметаном и высушили над P₂O₅, получив 0.31 г (81 %) продукта. ЯМР ¹H (DMCO-*d*₆, м.д.): 9.74 (1H, с, NH), 7.10 (2H, д, *J* = 8.6 Гц, C₆H₄), 6.80 (2H, д, *J* = 8.6 Гц, C₆H₄), 4.46 (1H, м, CH_α), 4.10 (2H, м, *J* = 7.2 Гц, OCH₂CH₃), 3.83 (2H, т, CH₂OC₆H₄), 3.07 (1H, м, CH_β), 3.03 (2H, т, B₁₀H₉OCH₂), 2.95 (1H, м, CH_β), 1.52 (2H, м, OCH₂(CH₂)₂CH₂O), 1.32 (2H, м, OCH₂(CH₂)₂CH₂O), 1.14 (3H, т, *J* = 7.2 Гц, CH₂CH₃). ЯМР ¹³C (DMCO-*d*₆, м.д.): 170.4 (COOC₂H₅), 158.0 (C₆H₄), 156.9 (NCOCF₃, кв, *J*_{CF} = 37 Гц), 130.4 (C₆H₄), 128.6 (C₆H₄),

115.7 (CF₃, кв, $J_{CF} = 287$ Гц), 114.7 (C₆H₄), 70.5 (CH₂O), 68.2 (CH₂O), 61.4 (OCH₂CH₃), 54.8 (C_α), 35.1 (C_β), 28.7 (CH₂CH₂), 26.3 (CH₂CH₂), 14.4 (OCH₂CH₃). ЯМР ¹¹B (ДМСО-*d*₆, м.д.): -1.9 (с, 1В), -3.1 (д, 1В), -5.5 (д, 1В), -23.7 (д, 4В), -29.1 (д, 2В), -34.1 (д, 1В).

Cs₂[2-B₁₀H₉(OCH₂CH₂)₂OC₆H₄-4-CH₂CH(NHCOCF₃)COOEt] (Cs₂[89]). К раствору 0.22 г (0.5 ммоль) (Bu₄N)[2-B₁₀H₉O(CH₂CH₂)₂O] в 20 мл ацетонитрила добавили 0.15 г (0.5 ммоль) этилового эфира *N*-(трифторацетил)-L-тирозина и 0.70 г (5.0 ммоль) K₂CO₃. Реакционную смесь нагревали до кипения в течение 8 часов, охладили до комнатной температуры, отфильтровали и упарили в вакууме. Остаток растворили в 10 мл этанола и добавили 0.15 г (1.0 моль) CsF в 10 мл этанола. Выпавший осадок отфильтровали, промыли дихлорметаном и высушили над P₂O₅, получив 0.29 г (75 %) продукта. ЯМР ¹H (ДМСО-*d*₆, м.д.): 9.86 (1H, с, NH), 7.14 (2H, д, $J = 8.6$ Гц, C₆H₄), 6.86 (2H, д, $J = 8.6$ Гц, C₆H₄), 4.48 (1H, м, CH_α); 4.10 (2H, д, $J = 7.1$ Гц, OCH₂CH₃), 4.00 (2H, т, CH₂OC₆H₄), 3.60 (2H, т, CH₂O), 3.28 (2H, т, CH₂O), 3.12 (2H, т, B₁₀H₉OCH₂), 3.08 (1H, м, CH_β), 2.95 (1H, м, CH_β), 1.15 (3H, т, $J = 7.1$ Гц, OCH₂CH₃). ЯМР ¹³C (ДМСО-*d*₆, м.д.): 170.4 (COOC₂H₅), 157.6 (C₆H₄), 157.0 (NCOCF₃, кв, $J_{CF} = 36$ Гц), 130.6 (C₆H₄), 129.1 (C₆H₄), 115.9 (CF₃, кв, $J_{CF} = 288$ Гц), 114.7 (C₆H₄), 72.8 (CH₂O), 69.8 (CH₂O), 68.9 (CH₂O), 67.4 (CH₂O), 61.5 (OCH₂CH₃), 54.8 (C_α), 35.1 (C_β), 14.3 (OCH₂CH₃). ЯМР ¹¹B (ДМСО-*d*₆, м.д.): -2.1 (с, 1В), -2.7 (д, 1В), -5.6 (д, 1В), -23.7 (д, 4В), -29.3 (д, 2В), -33.9 (д, 1В).

(Ph₄P)₂[2-B₁₀H₉O(CH₂)₄OC₆H₄-4-CH₂CH(NH₂)COOH] ((Ph₄P)₂[90]). К раствору 0.15 г (0.2 ммоль) Cs₂[88] в 20 мл воды добавили 2 мл конц. HCl и реакционную смесь нагревали до кипения в течение 4 часов. Раствор охладили до комнатной температуры и упарили в вакууме. Остаток растворили в 10 мл воды и обработали раствором 0.30 г (0.8 ммоль) Ph₄PCl в 30 мл воды. Выпавший осадок отфильтровали и высушили на воздухе, получив 0.16 г (76 %) продукта.

Спектральные данные: ЯМР ^1H (ДМСО- d_6 , м.д.): 7.95 (8H, м, Ph_4P^+), 7.80 (32H, м, Ph_4P^+), 7.14 (2H, д, $J = 8.5$ Гц, C_6H_4), 6.86 (2H, д, $J = 8.5$ Гц, C_6H_4), 4.11 (1H, м, CH_α), 3.88 (2H, т, $\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_4$), 3.03 (2H, т, $\text{B}_{10}\text{H}_9\text{OCH}_2$), 3.01 (1H, м, CH_β), 2.97 (1H, м, CH_β), 1.54 (2H, м, $\text{BOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 1.31 (2H, м, $\text{BOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$). ЯМР ^{13}C (ДМСО- d_6 , м.д.): 170.8 (COOH), 158.5 (C_6H_4), 135.8 (Ph_4P^+), 134.9 (Ph_4P^+), 130.9 (Ph_4P^+), 130.8 (C_6H_4), 128.4 (C_6H_4), 118.4 (Ph_4P^+), 115.1 (C_6H_4), 70.4 (CH_2O), 68.1 (OCH_2), 53.8 (C_α), 35.4 (C_β), 28.6 (CH_2CH_2), 26.3 (CH_2CH_2). ЯМР ^{11}B (ДМСО- d_6 , м.д.): -2.0 (с, 1B), -3.3 (д, 1B), -5.6 (д, 1B), -23.7 (д, 4B), -29.2 (д, 2B), -34.1 (д, 1B). Вычислено для $\text{C}_{61}\text{H}_{67}\text{B}_{10}\text{NO}_4\text{P}_2$: B, 10.34; C, 69.08; H, 6.51; N, 1.36. Найдено: B, 10.31; C, 69.89; H, 6.44; N, 1.34.

$(\text{Ph}_4\text{P})_2[2\text{-B}_{10}\text{H}_9(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2\text{OC}_6\text{H}_4\text{-4-CH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}]$ ((Ph_4P) $_2$ [91**]).** К раствору 0.15 г (0.2 ммоль) Cs_2 [**89**] в 20 мл воды добавили 2 мл конц. HCl и реакционную смесь нагревали до кипения в течение 4 часов. Раствор охладили до комнатной температуры и упарили в вакууме. Остаток растворили в 10 мл воды и обработали раствором 0.30 г (0.8 ммоль) Ph_4PCl в 30 мл воды. Выпавший осадок отфильтровали и высушили на воздухе, получив 0.15 г (71 %) продукта. ЯМР ^1H (ДМСО- d_6 , м.д.): 7.93 (8H, м, Ph_4P^+), 7.82 (32H, м, Ph_4P^+), 7.16 (2H, д, $J = 8.2$ Гц, C_6H_4), 6.86 (2H, д, $J = 8.2$ Гц, C_6H_4), 4.12 (1H, м, CH_α), 4.02 (2H, т, $\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_4$), 3.60 (2H, т, CH_2O), 3.28 (2H, т, CH_2O), 3.12 (2H, т, $\text{B}_{10}\text{H}_9\text{OCH}_2$), 3.08 (1H, м, CH_β), 2.83 (1H, м, CH_β). ЯМР ^{13}C (ДМСО- d_6 , м.д.): 170.1 (COOH), 157.7 (C_6H_4), 135.8 (Ph_4P^+), 134.9 (Ph_4P^+), 130.9 (Ph_4P^+), 130.6 (C_6H_4), 129.4 (C_6H_4), 118.4 (Ph_4P^+), 114.9 (C_6H_4), 72.7 (CH_2O), 69.9 (CH_2O), 68.9 (CH_2O), 67.5 (CH_2O), 55.7 (C_α), 36.3 (C_β). ЯМР ^{11}B (ДМСО- d_6 , м.д.): -2.1 (с, 1B), -2.8 (д, 1B), -5.6 (д, 1B), -23.6 (д, 4B), -29.3 (д, 2B), -33.8 (д, 1B). Вычислено для $\text{C}_{61}\text{H}_{67}\text{B}_{10}\text{NO}_5\text{P}_2$: B, 10.14; C, 68.23; H, 6.42; N, 1.38. Найдено: B, 10.16; C, 68.84; H, 6.35; N, 1.32.

Cs[8-C₆H₄(CO)₂N(CH₂CH₂O)₂-3,3'-Co(1,2-C₂B₉H₁₀)(1',2'-C₂B₉H₁₁)] (Cs[92]). К раствору 0.41 г (1.0 ммоль) [8-O(CH₂CH₂)₂O-3,3'-Co(1,2-C₂B₉H₁₀)(1',2'-C₂B₉H₁₁)] в 50 мл диметилформамида добавили 0.22 г (1.2 ммоль) фталимида калия и реакционную смесь перемешивали в течение ночи. Раствор упарили досуха под вакуумом, остаток растворили в 30 мл метанола и обработали 0.30 г (2.0 ммоль) CsF в 10 мл воды. Раствор сконцентрировали до 5 мл под вакуумом. Образовавшийся желто-оранжевый осадок отфильтровали и высушили на воздухе, получив 0.59 г (86 %) продукта. ЯМР ¹H (ДМСО-*d*₆, м.д.): 7.83 (4H, м), 4.10 (2H, с), 3.98 (2H, с), 3.71 (2H, т), 3.61 (2H, т), 3.46 (2H, т), 3.42 (2H, т). ЯМР ¹³C (ДМСО-*d*₆, м.д.): 167.7, 134.3, 131.5, 123.0, 70.7, 68.1, 67.0, 51.9, 46.0, 37.1. ЯМР ¹¹B (ацетон-*d*₆, м.д.): 23.04 (1B, с), 4.13 (1B, д, *J* = 116 Гц), 0.47 (1B, д, *J* = 143 Гц), -2.48 (1B, д, *J* = 151 Гц), -4.24 (2B, д, *J* = 159 Гц), -7.31 (2B, д, *J* = 125 Гц), -8.19 (4B, д, *J* = 122 Гц), -17.25 (2B, д, *J* = 153 Гц), -20.37 (2B, д, *J* = 159 Гц), -22.03 (1B, д, *J* = 192 Гц), -28.41 (1B, д, *J* = 140 Гц).

K[8-MeOCN(EtOOC)₂C(CH₂CH₂O)₂-3,3'-Co(1,2-C₂B₉H₁₀)(1',2'-C₂B₉H₁₁)] (K[93]). 0.41 г (1.0 ммоль) [8-O(CH₂CH₂)₂O-3,3'-Co(1,2-C₂B₉H₁₀)(1',2'-C₂B₉H₁₁)], 0.25 г (1.15 моль) диэтилацетамидомалоната и 1.38 г (10.0 ммоль) K₂CO₃ в 50 мл ацетонитрила нагревали до кипения в течение ночи. Реакционную смесь охладили до комнатной температуры и отфильтровали. Фильтрат упарили в вакууме, остаток растворили в 30 мл метанола, добавили 10 мл воды и раствор сконцентрировали до 5 мл под вакуумом. Образовавшийся оранжевый осадок отфильтровали и высушили на воздухе, получив 0.50 г (76 %) продукта. ЯМР ¹H (ДМСО-*d*₆, м.д.): 8.17 (1H, с), 4.12 (2H, с), 4.08 (4H, м), 4.00 (2H, с), 3.45 (2H, т), 3.35 (2H, т), 3.30 (2H, т), 2.32 (2H, т), 1.31 (3H, с), 1.13 (6H, т). ЯМР ¹³C (ДМСО-*d*₆, м.д.): 169.0, 167.5, 71.0, 67.7, 65.3, 64.2, 61.4, 52.0, 46.0, 32.7, 22.1, 13.8. ЯМР ¹¹B NMR (ДМСО-*d*₆, м.д.): 24.0, 4.9, 0.0, -2.6, -7.3, -17.8, -20.0, -28.0.

$(\text{Bu}_4\text{N})[8\text{-MeOCN}(\text{EtOOC})_2\text{C}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{-3,3'}\text{-Co}(1,2\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10})(1',2'\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})]$

$(\text{Bu}_4\text{N})[\mathbf{93}]$. 0.20 г (0.5 ммоль) $[8\text{-O}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{O-3,3'}\text{-Co}(1,2\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10})(1',2'\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})]$, 0.12 г (0.55 моль) диэтилацетамидомалоната, 0.69 г (5.0 ммоль) K_2CO_3 и 0.16 г (0.5 ммоль) Bu_4NBr в 25 мл ацетонитрила нагревали до кипения в течение ночи. Реакционную смесь охладили до комнатной температуры и отфильтровали. Фильтрат упарили в вакууме, остаток растворили в 20 мл метанола, добавили 10 мл воды и раствор сконцентрировали до 5 мл под вакуумом. Осадок отфильтровали и растворили в 2 мл диметилсульфида. Медленное испарение растворителя при комнатной температуре дало пригодные для рентгеноструктурного анализа оранжевые игольчатые кристаллы $(\text{Bu}_4\text{N})[\mathbf{93}]$.

$[8\text{-H}_3\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{-3,3'}\text{-Co}(1,2\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10})(1',2'\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})]$ ($\mathbf{94}$). Раствор 0.55 г (1.0 ммоль) $\text{Cs}[\mathbf{92}]$ и 1.0 мл гидразин гидрата в 50 мл этанола нагревали до кипения в течение ночи. Раствор охладили до комнатной температуры, добавили 20 мл воды и сконцентрировали до 5 мл под вакуумом. Образовавшийся осадок отфильтровали и высушили на воздухе, получив 0.30 г (71 %) продукта. ЯМР ^1H ($\text{DMCO-}d_6$, м.д.): 7.71 (3H, c), 4.08 (2H, c), 3.94 (2H, c), 3.62 (4H, м), 3.52 (2H, т), 2.95 (2H, м). ЯМР ^{13}C ($\text{DMCO-}d_6$, м.д.): 71.1, 68.3, 66.6, 51.1, 46.2, 38.8. ЯМР ^{11}B ($\text{DMCO-}d_6$, м.д.): 24.9, 6.4, -0.3, -3.3, -5.2, -7.0, -9.1, -17.6, -20.1, -22.1, -28.0.

$[8\text{-HOOCCH}(\text{NH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{-3,3'}\text{-Co}(1,2\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10})(1',2'\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})]$ ($\mathbf{95}$). 0.33 г (0.5 ммоль) $\text{K}[\mathbf{93}]$ в 130 мл 2 М HCl нагревали до кипения в течение ночи. Реакционную смесь охладили и упарили досуха под вакуумом. Остаток обработали 10 мл воды, осадок отфильтровали и высушили на воздухе, получив 0.18 г (75 %) продукта. ЯМР ^1H ($\text{DMCO-}d_6$, м.д.): 8.11 (3H, c), 4.10 (2H, c), 3.97 (2H, c), 3.56 (4H, м), 3.44 (4H, м), 1.99 (1H, м). ЯМР ^{13}C ($\text{DMCO-}d_6$, м.д.): 170.9, 70.9, 68.0, 66.0, 51.5, 50.2, 46.2, 29.9. ЯМР ^{11}B (ацетон- d_6 , м.д.): 24.4 (1B, c), 6.9 (1B, д),

0.7 (1В, д), -2.5 (1В, д), -4.9 (2В, д), -6.6 (4В, д), -9.2 (2В, д), -17.2 (2В, д), -20.3 (2В, д), -22.2 (1В, д), -28.5 (1В, д).

(Bu₄N)[8-NC(CH₂CH₂O)₂-3,3'-Co(1,2-C₂B₉H₁₀)(1',2'-C₂B₉H₁₁)] ((Bu₄N)[96]). К раствору 0.21 г (0.5 ммоль) [8-O(CH₂CH₂)₂O-3,3'-Co(1,2-C₂B₉H₁₀)(1',2'-C₂B₉H₁₁)] в 50 мл дихлорметана добавили 0.14 г (0.5 ммоль) Bu₄NCN и перемешивали при комнатной температуре в течение ночи. Растворитель удалили в вакууме, получив 0.33 г (98 %) оранжевого масла. ЯМР ¹H (CDCl₃, м.д.): 4.19 (4H, с, CH_{карб}), 3.61 (2H, т), 3.54 (2H, т), 3.48 (2H, т), 3.19 (8H, м, Bu₄N⁺), 2.54 (2H, т, CH₂CN), 1.58 (8H, м, Bu₄N⁺), 1.37 (8H, м, Bu₄N⁺), 0.95 (12H, т, Bu₄N⁺). ЯМР ¹³C (CDCl₃, м.д.): 118.1 (CH₂CN), 72.0, 68.5, 65.5, 58.7 (Bu₄N⁺), 54.6, 46.7, 23.8 (Bu₄N⁺), 19.5 (Bu₄N⁺), 18.7 (CH₂CN), 13.5 (Bu₄N⁺). ЯМР ¹¹B (CDCl₃, м.д.): 22.8 (1В, с), 3.5 (1В, д), 0.4 (1В, д), -2.2 (1В, д), -4.6 (2В, д), -8.1 (6В, д), -17.3 (2В, д), -20.3 (2В, д), -21.3 (1В, д), -28.3 (1В, д). ИК (пленка, см⁻¹): 3053 (ν_{CHкарб}), 2558 (ν_{BH}), 2252 (ν_{C≡N}).

(Bu₄N)[8-HOCH₂CH₂O-3,3'-Co(1,2-C₂B₉H₁₀)(1',2'-C₂B₉H₁₁)] ((Bu₄N)[97]). Раствор 0.27 г (0.40 ммоль) (Bu₄N)[96] и 2.00 г NaOH в 50 мл этанола нагревали до кипения в течение ночи. Реакционную смесь охладили до комнатной температуры, довели до pH 4 добавлением 2 М HCl и упарили досуха при пониженном давлении. Остаток обработали 50 мл воды и дважды экстрагировали 50 мл дихлорметана. Органический слой высушили над MgSO₄ и упарили под вакуумом, получив 0.24 г (96 %) подукта. ЯМР ¹H (метанол-*d*₄, м.д.): 4.07 (4H, с, CH_{карб}), 3.58 (4H, м, OCH₂CH₂OH), 3.23 (8H, м, Bu₄N⁺), 1.65 (8H, м, Bu₄N⁺), 1.41 (8H, м, Bu₄N⁺), 1.02 (12H, т, Bu₄N⁺). ЯМР ¹³C NMR (метанол-*d*₄, м.д.): 71.4, 63.6, 59.5 (Bu₄N⁺), 54.3, 47.9, 24.7 (Bu₄N⁺), 20.6 (Bu₄N⁺), 14.0 (Bu₄N⁺).

K[8-KOOC-4-C₆H₄O(CH₂CH₂O)₂-3,3'-Co(1,2-C₂B₉H₁₀)(1',2'-C₂B₉H₁₁)] (K₂[98]). К раствору 0.41 г (1.0 ммоль) [8-O(CH₂CH₂)₂O-3,3'-Co(1,2-C₂B₉H₁₀)(1',2'-C₂B₉H₁₁)] в 50 мл ацетонитрила добавили 0.14 г (1.0 ммоль) 4-гидроксibenзойной кислоты и

1.38 г (10.0 ммоль) K_2CO_3 и реакционную смесь кипятили с обратным холодильником в течение 6 часов. После охлаждения до комнатной температуры осадок отфильтровали и промыли 10 мл ацетонитрила, фильтрат упарили досуха при пониженном давлении, получив 0.60 г (96 %) оранжевого продукта. ЯМР 1H (метанол- d_4 , δ , м.д.): 7.83 (2H, д), 6.70 (2H, д), 4.39 (2H, т), 4.12 (4H, с), 3.82 (2H, т), 3.71 (2H, т), 3.64 (2H, т). ЯМР ^{13}C (метанол- d_4 , δ , м.д.): 167.4, 166.4, 131.6, 118.2, 116.1, 71.8, 69.0, 68.4, 63.5, 53.5, 46.7. ЯМР ^{11}B (метанол- d_4 , δ , м.д.): 23.3 (1B, с), 5.0 (1B, д), 0.7 (1B, д), -2.3 (1B, д), -4.6 (2B, д), -7.2 (2B, д), -6.7 (2B, д), -6.0 (2B, д), -17.2 (2B, д), -20.3 (2B, д), -22.0 (1B, д), -28.5 (1B, д). Вычислено для $C_{15}H_{33}B_{18}CoK_2O_5$: B, 31.02; C, 28.18; H, 5.26. Найдено: B, 31.13; C, 28.82; H, 5.32.

$K[8-EtOOCCH(NHCOCF_3)CH_2-4-C_6H_4O(CH_2CH_2O)_2-3,3'-Co(1,2-C_2B_9H_{10})(1',2'-C_2B_9H_{11})]$ (K[99]). К раствору 0.10 г (0.32 ммоль) этилового эфира *N*-(трифторацетил)-*L*-тирозина в 15 мл CH_3CN добавили 0.13 г (0.32 ммоль) $[8-O(CH_2CH_2)_2O-3,3'-Co(1,2-C_2B_9H_{10})(1',2'-C_2B_9H_{11})]$ и 0.44 г (3.20 ммоль) K_2CO_3 . Реакционную смесь нагревали до 60 °C в течение 2,5 часов и затем охладили до комнатной температуры. Избыток K_2CO_3 отфильтровывали, растворитель удалили под вакуумом, полученный остаток хроматографировали на колонке с силикагелем ($CH_3CN : CH_2Cl_2$ 1 : 4), получив 0.21 г (89 %) оранжевого маслообразного продукта. ЯМР 1H (ацетон- d_6 , м.д.): 8.69 (1H, д, $J = 8.0$ Гц), 7.16 (2H, д, $J = 8.6$ Гц), 6.87 (2H, д, $J = 8.6$ Гц), 4.66 (1H, м), 4.20 (4H, с, $CH_{карб}$), 4.13 (2H, кв, $J = 7.2$ Гц), 4.08 (2H, т, $J = 4.8$ Гц), 3.78 (2H, т, $J = 4.8$ Гц), 3.62 (2H, м), 3.56 (2H, м), 3.22÷2.98 (2H, м), 1.18 (3H, т, $J = 7.2$ Гц). ЯМР ^{13}C (ацетон- d_6 , м.д.): 169.9, 158.1, 156.6 ($NCOCF_3$, кв, $J_{CF} = 37$ Гц), 130.2, 128.5, 114.4, 116.0 (CF_3 , кв, $J_{CF} = 287$ Гц), 72.0, 69.3, 68.4, 67.5, 61.3, 54.5, 54.0, 46.5, 35.6, 13.5. ЯМР ^{11}B (ацетон- d_6 , м.д.): 23.2 (1B, с), 4.3 (1B, д), 0.4 (1B, д), -2.5 (1B, д), -4.4 (2B, д), -8.0 (6B, д), -17.3 (2B, д), -20.4 (2B, д), -21.8 (1B, д), -28.5 (1B, д).

K[8-BocNCH₂OOCCHCH₂-4-C₆H₄O(CH₂CH₂O)₂-3,3'-Co(1,2-C₂B₉H₁₀)(1',2'-C₂B₉H₁₁)] (K[100]). К раствору 0.30 г (0.73 ммоль) [8-O(CH₂CH₂)₂O-3,3'-Co(1,2-C₂B₉H₁₀)(1',2'-C₂B₉H₁₁)] в 10 мл ацетонитрила добавили 0.21 г (0.78 ммоль) (4*S*)-3-*трет*-бутилоксикарбонил-4-(4-гидроксibenзил)-5-оксазолидинона и 1.08 г (7.80 ммоль) K₂CO₃. Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 22 часов. Избыток K₂CO₃ отфильтровывали, растворитель удалили на роторном испарителе. Полученный остаток растворили в ацетоне и добавили избыток водного раствора CsCl. Выпавший маслообразный осадок хроматографировали на колонке с силикагелем (CH₂Cl₂ : CH₃CN 10 : 1), получив 0.51 г (94%) оранжевого продукта. ЯМР ¹H (ацетон-*d*₆, м.д.): 7.1÷6.9 (4H, м), 5.26 (1H, м), 4.45 (2H, м), 4.26 (4H, с, CH_{карб}), 4.13 (2H, т, *J* = 5.0 Гц), 3.82 (2H, т, *J* = 5.0 Гц), 3.64 (2H, т, *J* = 5.0 Гц), 3.59 (2H, т, *J* = 5.0 Гц), 3.44÷3.19 (1H, м), 3.03 (1H, д, *J* = 14 Гц), 1.51 (9H, с). ЯМР ¹³C (ацетон-*d*₆, м.д.): 172.2, 158.1, 151.6, 130.8, 127.6, 114.7, 81.0, 77.9, 72.2, 69.3, 68.4, 67.5, 56.3, 53.2, 46.5, 35.2, 27.6. ЯМР ¹¹B (ацетон-*d*₆, м.д.): 23.3 (1B, с), 4.6 (1B, д), 0.5 (1B, д), -2.5 (1B, д), -4.4 (2B, д), -7.2 (6B, д), -17.3 (2B, д), -20.4 (2B, д), -22.0 (1B, д), -28.4 (1B, д). ИК (ваз. масло, см⁻¹): 2552 (ν_{BH}), 1802 (ν_{C=O}), 1716 (ν_{C=O}).

Cs[8-HOOCCH(NHBoc)CH₂-4-C₆H₄O(CH₂CH₂O)₂-3,3'-Co(1,2-C₂B₉H₁₀)(1',2'-C₂B₉H₁₁)]. К раствору 0.16 г (0.20 ммоль) K[100] в 10 мл метанола добавили 20 мл 2 М водного раствора NaOH и реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 1 часа. К реакционной смеси добавили 40 мл ацетона. Органический слой отделили. Процедуру повторили 2 раза. Органическую фазу объединили, сконцентрировали до 10 мл на роторном испарителе и обработали избытком водного раствора CsCl. Выпавший оранжевый осадок отфильтровали и высушили, получив 0.13 г (86 %) продукта. ЯМР ¹H (ацетон-*d*₆, м.д.): 7.17 (2H, д, *J* = 8.3 Гц), 6.84 (2H, д, *J* = 8.3 Гц), 6.08÷5.94 (1H, м), 4.22 (4H, с, CH_{карб}), 4.09 (2H, т, *J*

= 4.6 Гц), 3.80 (2H, т, $J = 4.6$ Гц), 3.68 (2H, т, $J = 4.6$ Гц), 3.60 (2H, т, $J = 4.6$ Гц), 3.22÷3.12 (2H, м), 1.40 (9H, с). ЯМР ^{11}B (ацетон- d_6 , м.д.): 23.4 (1В, с), 4.9 (1В, д), 0.5 (1В, д), -2.4 (1В, д), -4.4 (2В, д), -7.1 (6В, д), -17.1 (2В, д), -20.3 (3В, д), -28.5 (1В, д). ИК (ваз. масло, см^{-1}): 2547 (ν_{BH}), 1715 ($\nu_{\text{C=O}}$), 1697 ($\nu_{\text{C=O}}$).

[8-НООССН(NH₃)CH₂-4-C₆H₄O(CH₂CH₂O)₂-3,3'-Co(1,2-C₂B₉H₁₀)(1',2'-C₂B₉H₁₁)] (101). К раствору 0.21 г (0.31 ммоль) Cs[8-НООССН(NHBoc)CH₂-4-C₆H₄O(CH₂CH₂O)₂-3,3'-Co(1,2-C₂B₉H₁₀)(1',2'-C₂B₉H₁₁)] в 8 мл этанола добавили по каплям 1 мл SOCl₂. Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 27 часов и упарили досуха на ротаторном испарителе, получив 0.11 г (70%) продукта оранжевого цвета. ЯМР ^1H (ацетон- d_6 , м.д.): 7.5 (2H, д, $J = 8.6$ Гц); 6.97 (2H, д, $J = 8.6$ Гц), 5.38 (1H, м), 4.31 (6H, с+т), 4.14 (2H, т, $J = 4.8$ Гц), 3.81 (2H, т, $J = 4.8$ Гц), 3.58 (2H, м), 3.53÷3.15 (2H, м). ЯМР ^{11}B (ацетон- d_6 , м.д.): 22.8 (1В, с), 3.8 (1В, д), 0.3 (1В, д), -2.4 (1В, д), -4.2 (2В, д), -7.4 (2В, д), -8.3 (4В, д), -17.3 (2В, д), -20.4 (2В, д), -22.0 (1В, д), -28.4 (1В, д). ИК (ваз. масло, см^{-1}): 2558 (ν_{BH}), 1747 ($\nu_{\text{C=O}}$), 1726 ($\nu_{\text{C=O}}$).

K[8-EtOOCCH(NHBoc)CH₂O(CH₂CH₂O)₂-3,3'-Co(1,2-C₂B₉H₁₀)(1',2'-C₂B₉H₁₁)] (K[102]). *N*-Boc-*L*-серина в 10 мл ацетонитрила добавили к 0.26 г (0.64 ммоль) [8-O(CH₂CH₂)₂O-3,3'-Co(1,2-C₂B₉H₁₀)(1',2'-C₂B₉H₁₁)] и 0.88 г (6.40 ммоль) K₂CO₃. Реакционную смесь кипятили в течение 1 часа и охладили до комнатной температуры. Избыток K₂CO₃ отфильтровывали, растворитель удалили на ротаторном испарителе. Полученный остаток хроматографировали на колонке с силикагелем (CH₃CN : CH₂Cl₂ 1 : 5), получив 0.40 г (94 %) оранжевого маслообразного продукта. ЯМР ^1H (ацетон- d_6 , м.д.): 6.16 (1H, д, $J = 7.6$ Гц), 4.39÷4.21 (2H, м), 4.21÷4.02 (1H, м), 4.15 (2H, с, $\text{CH}_{\text{карб}}$), 4.11 (2H, с, $\text{CH}_{\text{карб}}$), 3.95÷3.78 (2H, м), 3.70 (2H, т, $J = 4.6$ Гц), 3.65 (2H, м), 3.55 (2H, м), 1.40 (9H, с). ЯМР ^{13}C (ацетон- d_6 , м.д.): 171.0, 155.6, 78.8, 71.9, 68.7, 68.4, 64.2, 62.3, 56.0, 53.7,

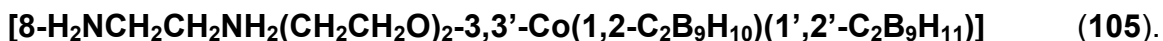
46.5, 27.7. ЯМР ^{11}B (ацетон- d_6 , м.д.): 23.2 (1В, с), 4.4 (1В, д), 0.4 (1В, д), -2.6 (1В, д), -4.5 (2В, д), -7.7 (4В, д), -17.3 (2В, д), -20.4 (2В, д), -22.1 (1В, д), -28.6 (1В, д). Масс-спектр ESI (m/z): 614 [M].

[8-C₅H₅N(CH₂CH₂O)₂-3,3'-Co(1,2-C₂B₉H₁₀)(1',2'-C₂B₉H₁₁)] (103). К 0.50 мл (6.0 ммоль) пиридина в 20 мл нитрометана добавили 0.21 г (0.50 ммоль) [8-O(CH₂CH₂)₂O-3,3'-Co(1,2-C₂B₉H₁₀)(1',2'-C₂B₉H₁₁)] и перемешивали при комнатной температуре в течение 3 ч. Растворитель отогнали при пониженном давлении, получив 0.24 г (99 %) продукта. ЯМР ^1H (CDCl₃, м.д.): 9.16 (2H, д), 8.50 (1H, т), 8.11 (2H, т), 4.84 (2H, т), 4.10 (2H, с), 3.80 (4H, м), 3.71 (2H, т), 3.67 (2H, т). ЯМР ^{13}C (ДМСО- d_6 , м.д.): 145.7, 145.3, 127.7, 71.5, 68.9, 68.5, 60.5, 50.8, 46.2.

[8-Et₃N(CH₂CH₂O)₂-3,3'-Co(1,2-C₂B₉H₁₀)(1',2'-C₂B₉H₁₁)] (104). К 0.38 мл (5.0 ммоль) триэтиламина в 20 мл нитрометана добавили 0.21 г (0.50 ммоль) [8-O(CH₂CH₂)₂O-3,3'-Co(1,2-C₂B₉H₁₀)(1',2'-C₂B₉H₁₁)] и перемешивали при комнатной температуре в течение 3 ч. Растворитель отогнали при пониженном давлении, получив 0.25 г (99 %) продукта. ЯМР ^1H (CDCl₃, м.д.): 4.09 (2H, т), 3.93 (2H, с, CH_{карб}), 3.81 (2H, с, CH_{карб}), 3.70 (2H, т), 3.61 (2H, т), 3.47 (6H, кв), 3.31 (2H, т), 1.36 (9H, т). ЯМР ^1H NMR (ДМСО- d_6 , м.д.): 4.06 (2H, с, CH_{карб}), 3.91 (2H, с, CH_{карб}), 3.84 (2H, т), 3.59 (2H, т), 3.51 (2H, т), 3.39 (2H, т), 3.31 (6H, кв), 1.16 (9H, т). ЯМР ^{13}C (ДМСО- d_6 , м.д.): 71.4, 68.6, 64.0, 56.1, 52.9, 50.9, 46.1, 7.3. ЯМР ^{11}B NMR (ацетон- d_6 , м.д.): 24.3 (1В, с), 6.0 (1В, д), 0.4 (1В, д), -2.7 (1В, д), -4.7 (2В, д), -6.9 (2В, д), -7.5 (2В, д), -8.9 (2В, д), -17.4 (2В, д), -20.2 (2В, д), -22.5 (1В, д), -28.9 (1В, д).

Общая методика синтеза аминов [8-H₂N(CH₂CH₂)_nNH₂(CH₂CH₂O)₂-3,3'-Co(1,2-C₂B₉H₁₀)(1',2'-C₂B₉H₁₁)]. К раствору 0.41 г (1.00 ммоль) [8-O(CH₂CH₂)₂O-3,3'-Co(1,2-C₂B₉H₁₀)(1',2'-C₂B₉H₁₁)] в 40 мл этанола добавили 1.05 ммоль диамина и нагревали до кипения в течение 1 ч. Реакционную смесь охладили до комнатной

температуры и сконцентрировали досуха в вакууме. Остаток хроматографировали на силикагеле (CH_2Cl_2 и смесь CH_2Cl_2 -MeCN 3:1), получив оранжевый продукт.



Выход 0.34 г (77 %). ЯМР ^1H (ацетон- d_6 + CF_3COOH + D_2O , м.д.): 4.07 (2H, с, $\text{CH}_{\text{карб}}$), 3.98 (2H, с, $\text{CH}_{\text{карб}}$), 3.82 (2H, м, CH_2O), 3.71 (2H, м, CH_2O), 3.68 (2H, м, CH_2O), 3.62 (2H, м, CH_2N^+), 3.58 (2H, м, CH_2N^+), 3.41 (2H, м, CH_2N^+). ЯМР ^{11}B NMR (ацетон- d_6 , м.д.): 24.0 (1B, с), 5.9 (1B, д), 0.3 (1B, д), -2.5 (1B, д), -4.7 (2B, д), -6.8 (4B, д), -8.7 (2B, д), -17.2 (2B, д), -20.2 (2B, д), -22.3 (1B, д), -28.6 (1B, д).



Выход 0.39 г (82 %). ЯМР ^1H (ацетон- d_6 + CF_3COOH + D_2O , м.д.): 4.09 (2H, с, $\text{CH}_{\text{скарб}}$), 4.00 (2H, с, $\text{CH}_{\text{карб}}$), 3.97 (2H, м, CH_2O), 3.88 (2H, т, CH_2O), 3.71 (2H, т, CH_2O), 3.62 (2H, м, CH_2N^+), 3.41 (4H, м, CH_2N^+), 2.06 (4H, м, $\text{NCH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{N}$). ЯМР ^{11}B NMR (ацетон- d_6 , м.д.): 25.1 (1B, с), 7.6 (1B, д), 1.2 (1B, д), -1.8 (1B, д), -4.3 (2B, д), -6.0 (4B, д), -8.5 (2B, д), -16.5 (2B, д), -19.6 (2B, д), -21.7 (1B, д), -28.0 (1B, д).



Выход 0.39 г (78 %). ЯМР ^1H (ацетон- d_6 + CF_3COOH + D_2O , м.д.): 4.07 (2H, с, $\text{CH}_{\text{карб}}$), 3.97 (2H, с, $\text{CH}_{\text{карб}}$), 3.88 (2H, м, CH_2O), 3.73 (2H, м, CH_2O), 3.62 (2H, м, CH_2O), 3.45 (2H, м, CH_2N^+), 3.32 (2H, м, CH_2N^+), 3.17 (2H, м, CH_2N^+), 1.88 (4H, м, $\text{NCH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 1.50 (4H, м, $\text{NCH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$). ЯМР ^{11}B (ацетон- d_6 , м.д.): 23.2 (1B, с), 3.9 (1B, д), 0.36 (1B, д), -2.45 (1B, д), -4.4 (2B, д), -7.4 (6B, д), -17.3 (2B, д), -20.4 (3B, д), -28.5 (1B, д).

Общая методика синтеза аминов Na[8-RO($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$) $_2$ -3,3'-Co(1,2- $\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{10}$)(1',2'- $\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{11}$)]. К 60 мл спирта добавили 68 мг (1.22 ммоль) of NaOH и перемешивали в течение 45 мин., затем добавили 500 мг (1.22 ммоль) [8-O(CH_2CH_2) $_2$ O-3,3'-Co(1,2- $\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{10}$)(1',2'- $\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{11}$)] и перемешивали еще в течение

15 мин. Растворитель отогнали под вакуумом, остаток хроматографировали на силикагеле ($\text{CH}_2\text{Cl}_2 - \text{EtOH}$ 9:1).

$\text{Na}[8\text{-MeO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{-3,3'-Co}(1,2\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10})(1',2'\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})]$ (Na[108]). Выход 555 мг (98 %). ЯМР ^1H (ацетон- d_6 , м.д.): 4.10 (2H, с, $\text{CH}_{\text{карб}}$), 4.04 (2H, с, $\text{CH}_{\text{карб}}$), 3.99 (2H, с, OCH_2), 3.68 (6H, т, OCH_2), 3.45 (3H, с, OCH_3), 3.20÷1.44 (17H, м, BH). ЯМР ^{13}C (ацетон- d_6 , м.д.): 71.7 (OCH_2), 70.6 (OCH_2), 69.9 (OCH_2), 69.0 (OCH_2), 57.9 (OCH_3), 52.6 ($\text{CH}_{\text{карб}}$), 47.17 ($\text{CH}_{\text{карб}}$). ЯМР ^{11}B (ацетон- d_6 , м.д.): 23.8 (1B, с), 8.0 (1B, д, $J = 137$ Гц), 2.5 (1B, д, $J = 139$ Гц), -1.5 (1B, д, $J = 146$ Гц), -3.9 (2B, д, $J = 130$ Гц), -5.1 (2B, д, $J = 123$ Гц), -5.8 (2B, д, $J = 143$ Гц), -8.2 (2B, д, $J = 142$ Гц), -15.9 (2B, д, $J = 152$ Гц), -19.2 (2B, д, $J = 159$ Гц), -21.2 (1B, д, $J = 158$ Гц), -27.2 (1B, д, $J = 157$ Гц). ИК (KBr, см^{-1}): 3034 ($\nu_{\text{CH}_{\text{карб}}}$), 2932, 2883, 2839, 2573 (ν_{BH}), 2544 (ν_{BH}), 2534 (ν_{BH}), 1099, 1049, 1454, 1365, 1296, 750. Вычислено для $\text{C}_9\text{H}_{32}\text{B}_{18}\text{CoNaO}_3$: C, 23.25; H, 6.94. Найдено: C, 23.52; H, 7.33. MALDI-TOF (m/z): 442.54 (M).

$\text{Na}[8\text{-EtO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{-3,3'-Co}(1,2\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10})(1',2'\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})]$ (Na[109]). Выход 572 мг (98 %). ЯМР ^1H (CD_2Cl_2 , м.д.): 3.81 (2H, с, OCH_2), 3.66 (10H, м, $\text{OCH}_2 + \text{CH}_{\text{карб}}$), 3.49 (2H, с, ($\text{CH}_{\text{карб}}$), 2.96÷1.47 (17H, м, BH), 1.23 (3H, т, OCH_3). ЯМР ^{13}C (CD_2Cl_2 , м.д.): 71.7 (OCH_2), 69.2 (OCH_2), 69.0 (OCH_2), 68.3 (OCH_2), 67.4 (OCH_2), 51.1 ($\text{CH}_{\text{карб}}$), 47.5 ($\text{CH}_{\text{карб}}$), 14.7 (CH_3). ЯМР ^{11}B (CD_2Cl_2 , м.д.): 26.9 (1B, с), 6.4 (1B, д, $J = 133$ Гц), 1.9 (1B, д, $J = 141$ Гц), -1.1 (1B, д, $J = 150$ Гц), -5.7 (6B, д, $J = 134$ Гц), -7.5 (2B, д, $J = 174$ Гц), -16.1 (2B, д, $J = 161$ Гц), -17.9 (2B, д, $J = 164$ Гц), -20.9 (1B, д, $J = 162$ Гц), -28.0 (1B, д, $J = 144$ Гц). ИК (KBr, см^{-1}): 3038 ($\nu_{\text{CH}_{\text{карб}}}$), 2980, 2912, 2874, 2554 (ν_{BH}), 2534 (ν_{BH}), 1121, 1105, 1082, 1075, 1454, 1348, 1248, 748. Вычислено для $\text{C}_{10}\text{H}_{34}\text{B}_{18}\text{CoNaO}_3$: C, 25.08; H, 7.16. Найдено: C, 25.01; H, 7.27. MALDI-TOF (m/z): 456.56 (M).

$\text{Na}[8\text{-MeO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_3\text{-3,3'-Co}(1,2\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10})(1',2'\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})]$ (Na[110]). Выход 595 мг (96 %). ЯМР ^1H (ацетон- d_6 , м.д.): 4.17 (4H, с, $\text{CH}_{\text{карб}}$), 3.75 (2H, с, OCH_2), 3.60

(10H, м, OCH₂), 3.35 (3H, с, OCH₃), 2.94÷1.46 (17H, м, BH). ЯМР ¹³C (ацетон-*d*₆, м.д.): 71.3 (OCH₂), 69.7 (OCH₂), 69.5 (OCH₂), 68.6 (OCH₂), 58.1 (OCH₃), 52.9 (CH_{карб}), 46.76 (CH_{карб}). ЯМР ¹¹B (ацетон-*d*₆, м.д.): 24.4 (1В, s), 6.5 (1В, д, *J* = 137 Гц), 1.6 (1В, д, *J* = 141 Гц), -1.6 (1В, д, *J* = 153 Гц), -3.9 (2В, д, *J* = 158 Гц), -6.0 (2В, д, *J* = 150 Гц), -6.4 (2В, д, *J* = 132 Гц), -7.9 (2В, д, *J* = 139 Гц), -16.3 (2В, д, *J* = 153 Гц), -19.5 (2В, д, *J* = 158 Гц), -21.3 (1В, д, *J* = 167 Гц), -27.6 (1В, д, *J* = 160 Гц). ИК (KBr, см⁻¹): 3042 (ν_{CHкарб}), 2932, 2903, 2874, 2573 (ν_{BH}), 2538 (ν_{BH}), 1161, 1094, 1057, 1470, 1350, 1252, 748. Вычислено для C₁₁H₃₆B₁₈CoNaO₄: С, 25.96; Н, 7.13. Найдено: С, 25.83; Н, 7.24. MALDI-TOF (*m/z*): 499.58 (М).

Na[8-EtO(CH₂CH₂O)₃-3,3'-Co(1,2-C₂B₉H₁₀)(1',2'-C₂B₉H₁₁)] (Na[111]). Выход 611 мг (96 %). ЯМР ¹H (ацетон-*d*₆, м.д.): 4.19 (2H, с, CH_{карб}), 4.16 (2H, с, CH_{карб}), 3.56 (14H, м, OCH₂), 2.91÷1.37 (17H, м, BH), 1.15 (3H, т, OCH₃). ЯМР ¹³C (ацетон-*d*₆, м.д.): 71.8 (OCH₂), 70.2 (OCH₂), 70.0 (OCH₂), 70.0 (OCH₂), 69.4 (OCH₂), 68.5 (OCH₂), 66.1 (OCH₂), 53.4 (CH_{карб}), 46.6 (CH_{карб}), 14.6 (OCH₃). ЯМР ¹³C (ацетон-*d*₆, м.д.): 24.4 (1В, с), 5.9 (1В, д, *J* = 128 Гц), 1.3 (1В, д, *J* = 140 Гц), -1.6 (1В, д, *J* = 186 Гц), -3.7 (2В, д, *J* = 166 Гц), -6.3 (6В, д, *J* = 139 Гц), -16.4 (2В, д, *J* = 145 Гц), -19.5 (2В, д, *J* = 152 Гц), -21.2 (1В, д, *J* = 115), -27.5 (1В, д, *J* = 135 Гц). ИК (KBr, см⁻¹): 3038 (ν_{CHкарб}), 2922, 2870, 2557 (ν_{BH}), 1097, 1454, 1348, 1248, 748. Вычислено для C₁₂H₃₈B₁₈CoNaO₄: С, 27.56; Н, 7.32. Найдено: С, 27.55; Н, 7.26. MALDI-TOF (*m/z*): 500.56 (М).

Общая методика синтеза кислот K[10-КООСС₆H₄-X-O(CH₂CH₂O)₂-7,8-C₂B₉H₁₁]. К 0.67 г (3.0 ммоль) [10-O(CH₂CH₂)₂O-7,8-C₂B₉H₁₁] в 60 мл ацетонитрила добавили 0.49 г (3.0 ммоль) гидроксibenзойной кислоты и 4.14 г (30.0 ммоль) K₂CO₃ и нагревали до кипения в течение 5-6 часов. Реакционную смесь охладили до комнатной температуры, отфильтровали и фильтрат упарили под вакуумом. Остаток перекристаллизовали из водного этанола, и высушили над P₂O₅.

K[10-KOOC₆H₄-2-O(CH₂CH₂O)₂-7,8-C₂B₉H₁₁] (K[112]). Выход 1.12 г (94 %).

ЯМР ¹H (метанол-*d*₄, м.д.): 7.91 (1H, дд, *J* = 8.1 Гц, *J* = 1.8 Гц, C₆H₄), 7.51 (1H, дт, *J* = 7.8 Гц, *J* = 1.8 Гц, C₆H₄), 6.38 (2H, м, C₆H₄), 4.52 (2H, м, OCH₂), 3.85 (2H, м, OCH₂), 3.50 (4H, м, OCH₂), 1.47 (2H, с, CH_{карб}), 2.7 ÷ -0.5 (8H, м, BH), -0.7 (1H, с. ВНВ). ЯМР ¹¹B (метанол-*d*₄, м.д.): -9.6 (1B, с), -12.5 (2B, д, *J* = 142 Гц), -17.3 (2B, д, *J* = 136 Гц), -23.8 (2B, д, *J* = 154 Гц), -25.2 (1B, д, *J* = 176 Гц), -40.5 (1B, д, *J* = 147 Гц). ИК (ваз. масло, см⁻¹): 2575 (ν_{BH}), 2519 (ν_{BH}), 2489 (ν_{BH}), 1710 (ν_{C=O}). Вычислено для C₁₃H₂₃B₉K₂O₅: B, 22.38; C, 35.91; H, 5.33. Найдено: B, 22.39; C, 36.23; H, 5.92.

K[10-KOOC₆H₄-3-O(CH₂CH₂O)₂-7,8-C₂B₉H₁₁] (K[113]). Выход 1.16 г (97 %).

ЯМР ¹H (метанол-*d*₄, м.д.): 7.49 (1H, м, C₆H₄), 7.44 (1H, м, C₆H₄), 7.26 (1H, т, *J* = 7.9 Гц, C₆H₄), 7.07 (1H, м, C₆H₄), 4.43 (2H, м, OCH₂), 3.81 (2H, м, OCH₂), 3.61 (4H, м, OCH₂), 1.51 (2H, с, CH_{карб}), 2.7 ÷ -0.2 (8H, м, BH), -0.5 (1H, с. ВНВ). ЯМР ¹¹B (метанол-*d*₄, м.д.): -9.4 (1B, с), -12.8 (2B, д, *J* = 135 Гц), -17.3 (2B, д, *J* = 134 Гц), -23.7 (2B, д, *J* = 154 Гц), -25.2 (1B, д, *J* = 172 Гц), -40.5 (1B, д, *J* = 141 Гц). ИК (ваз. масло, см⁻¹): 2584 (ν_{BH}), 2582 (ν_{BH}), 2487 (ν_{BH}), 1716 (ν_{C=O}). Вычислено для C₁₃H₂₃B₉K₂O₅: B, 22.38; C, 35.91; H, 5.33. Найдено: B, 22.38; C, 35.90; H, 5.52.

K[10-KOOC₆H₄-4-O(CH₂CH₂O)₂-7,8-C₂B₉H₁₁] (K[114]). Выход 1.01 г (84 %).

ЯМР ¹H (метанол-*d*₄, м.д.): 7.91 (2H, м, C₆H₄), 6.91 (2H, м, C₆H₄), 4.41 (2H, м, OCH₂), 3.79 (2H, м, OCH₂), 3.58 (4H, м, OCH₂), 1.50 (2H, с, CH_{карб}), 2.9 ÷ -0.3 (8H, м, BH), -0.5 (1H, с. ВНВ). ЯМР ¹¹B (метанол-*d*₄, м.д.): -9.5 (1B, с), -12.4 (2B, д, *J* = 136 Гц), -17.3 (2B, д, *J* = 132 Гц), -23.8 (2B, д, *J* = 153 Гц), -25.2 (1B, д, *J* = 175 Гц), -40.5 (1B, д, *J* = 140 Гц). Вычислено для C₁₃H₂₃B₉K₂O₅: B, 22.38; C, 35.91; H, 5.33. Найдено: B, 22.37; C, 36.10; H, 5.67.

Общая методика синтеза кислот K[10-KOOC₆H₄-X-O(CH₂)₄O-7,8-C₂B₉H₁₁]. К 0.11 г (1.0 ммоль) [10-(CH₂)₄O-7,8-C₂B₉H₁₁] в 30 мл ацетонитрила добавили 0.14 г (1.0 ммоль) гидроксibenзойной кислоты и 1.38 г (10.0 ммоль)

K₂CO₃ и нагревали до кипения в течение 3.5-4 часов. Реакционную смесь охладили до комнатной температуры, отфильтровали и фильтрат упарили досуха под вакуумом.

K[10-КООСС₆H₄-2-O(CH₂)₄O-7,8-C₂B₉H₁₁] (K[115]). Выход 0.34 г (99 %). ЯМР ¹H (метанол-*d*₄, м.д.): 7.93 (1H, дд, *J* = 7.9 Гц, *J* = 1.7 Гц, C₆H₄), 7.49 (1H, м, C₆H₄), 6.94 (2H, м, C₆H₄), 4.40 (2H, т, *J* = 6.5 Гц, OCH₂), 3.63 (2H, м, OCH₂), 1.79 (4H, м, OCH₂CH₂CH₂CH₂O), 1.54 (2H, с, CH_{карб}), 2.7 ÷ 0.0 (8H, м, BH), -0.5 (1H, с, BHB). ЯМР ¹³C (метанол-*d*₄, м.д.): 170.1, 161.3, 135.5, 129.8, 119.0, 116.8, 112.5, 69.4, 65.3, 38.6, 27.2, 25.0. ЯМР ¹¹B (метанол-*d*₄, м.д.): -10.1 (1B, с), -12.5 (2B, д, *J* = 136 Гц), -17.3 (2B, д, *J* = 134 Гц), -23.8 (2B, д, *J* = 148 Гц), -25.0 (1B, д, *J* = 155 Гц), -40.8 (1B, д, *J* = 140 Гц). ИК (ваз. масло, см⁻¹): 2581 (ν_{BH}), 2523 (ν_{BH}), 2500 (ν_{BH}), 1671 (ν_{C=O}), 1660 (ν_{C=O}). Вычислено для C₁₃H₂₃B₉K₂O₄: B, 23.23; C, 37.46; H, 5.54. Найдено: B, 23.28; C, 37.46; H, 5.82.

K[10-КООСС₆H₄-3-O(CH₂)₄O-7,8-C₂B₉H₁₁] (K[116]). Выход 0.33 г (97 %). ЯМР ¹H (метанол-*d*₄, м.д.): 7.51 (1H, м, C₆H₄), 7.44 (1H, м, C₆H₄), 7.28 (1H, т, *J* = 7.8 Гц, C₆H₄), 7.02 (1H, м, C₆H₄), 4.32 (2H, т, OCH₂), 3.62 (2H, м, OCH₂), 1.75 (4H, м, OCH₂CH₂CH₂CH₂O), 1.54 (2H, с, CH_{карб}), 2.5 ÷ 0.0 (8H, м, BH), -0.5 (1H, с, BHB). ЯМР ¹³C (метанол-*d*₄, м.д.): 167.0, 157.3, 131.4, 129.2, 120.3, 119.8, 115.6, 69.5, 64.9, 38.0, 27.3, 25.1. ЯМР ¹¹B (метанол-*d*₄, м.д.): -10.1 (1B, с), -12.5 (2B, д, *J* = 135 Гц), -17.3 (2B, д, *J* = 134 Гц), -23.8 (2B, д, *J* = 149 Гц), -25.0 (1B, д, *J* = 155 Гц), -40.8 (1B, д, *J* = 140 Гц). ИК (ваз. масло, см⁻¹): 2510 (ν_{B-H}), 1700 (ν_{C=O}). Вычислено для C₁₃H₂₃B₉K₂O₄: B, 23.23; C, 37.46; H, 5.54. Найдено: B, 23.24; C, 37.39; H, 5.67.

K[10-КООСС₆H₄-4-O(CH₂)₄O-7,8-C₂B₉H₁₁] (K[117]). Выход 0.34 г (99 %). ЯМР ¹H (метанол-*d*₄, м.д.): 7.87 (2H, м, C₆H₄), 6.77 (2H, м, C₆H₄), 4.28 (2H, т, OCH₂), 3.33 (2H, м, OCH₂), 1.76 (4H, м, OCH₂CH₂CH₂CH₂O), 1.55 (2H, с, CH_{карб}), 2.5 ÷ 0.0 (8H, м, BH), -0.5 (1H, с, BHB). ЯМР ¹³C (метанол-*d*₄, м.д.): 167.3, 163.4, 131.4, 120.3, 115.2,

69.6, 64.5, 38.6, 27.3, 25.1. ЯМР ^{11}B (метанол- d_4 , м.д.): -10.1 (1В, с), -12.5 (2В, д, $J = 136$ Гц), -17.3 (2В, д, $J = 134$ Гц), -23.8 (2В, д, $J = 149$ Гц), -25.0 (1В, д, $J = 154$ Гц), -40.8 (1В, д, $J = 140$ Гц). ИК (ваз. масло, см^{-1}): 2520 ($\nu_{\text{B-H}}$), 1710 ($\nu_{\text{C=O}}$). Вычислено для $\text{C}_{13}\text{H}_{23}\text{B}_9\text{K}_2\text{O}_4$: В, 23.23; С, 37.46; Н, 5.54. Найдено: В, 23.21; С, 37.54; Н, 5.81.

$\text{K}[10\text{-HOOC}\text{C}_6\text{H}_4\text{-4-O}(\text{CH}_2)_4\text{O-9-I-7,8-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10}]$ (K[118]). К раствору 0.20 г (0.5 ммоль) K[117] в 10 мл метанола добавили несколько капель трифторуксусной кислоты, охладили до 0 °С и в течение 20 минут прикапали раствор 0.12 г (0.5 ммоль) иода в 10 мл метанола. Раствор отфильтровали и упарили при пониженном давлении, к остатку добавили 15 мл воды и экстрагировали 30 мл дихлорметана. Растворитель отогнали под вакуумом, получив 0.17 г (69 %) маслообразного продукта. ЯМР ^1H (метанол- d_4 , м.д.): 7.91 (2Н, д, C_6H_4), 6.83 (2Н, д, C_6H_4), 4.29 (2Н, м, CH_2O), 3.88 (2Н, м, CH_2O), 2.21 (1Н, с, $\text{CH}_{\text{карб}}$), 1.74 (4Н, м, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 1.62 (1Н, с, $\text{CH}_{\text{карб}}$), 3.2-0.8 (8Н, м, ВН). ЯМР ^{11}B (метанол- d_4 , м.д.): -5.5 (1В, д, $J = 133$ Гц), -10.5 (1В, с), -12.7 (1В, д, $J = 133$ Гц), -16.9 (1В, д, $J = 133$ Гц), -19.4 (1В, д, $J = 163$ Гц), -19.9 (1В, с), -22.9 (1В, д, $J = 147$ Гц), -25.8 (1В, д, $J = 137$ Гц), -40.4 (1В, д, $J = 142$ Гц).

$\text{K}[10\text{-MeOOC}\text{C}_6\text{H}_4\text{-4-O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{-9-I-7,8-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10}]$ (K[119]). К раствору 0.06 г (0.15 ммоль) K[10-MeOOC $\text{C}_6\text{H}_4\text{-4-O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{-7,8-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11}]$ в смеси 20 мл этанола и метанола (1:1) добавили каплю трифторуксусной кислоты и при 0 °С в течение 30 минут прикапали раствор 0.04 г (0.15 ммоль) иода в 10 мл этанола. Раствор отфильтровали и упарили при пониженном давлении, получив 0.05 г (63 %) продукта. ЯМР ^1H (ацетон- d_6 , м.д.): 7.94 (2Н, м, C_6H_4), 7.06 (2Н, м, C_6H_4), 4.25 (2Н, м, OCH_2), 3.86 (2Н, м, OCH_2), 3.83 (3Н, с, OCH_3), 3.57 (4Н, м, OCH_2), 3.1 ÷ 0.2 (8Н, м, ВН), 2.19 (1Н, с, $\text{CH}_{\text{карб}}$), 1.53 (1Н, с, $\text{CH}_{\text{карб}}$). ЯМР ^{11}B (ацетон- d_6 , м.д.): -5.1 (1В, д, $J = 138$ Гц), -8.9 (1В, с), -17.3 (1В, д, $J = 148$ Гц), -19.1 (1В, д, $J = 158$ Гц), -19.6

(1В, с), -24.0 (1В, д, $J = 162$ Гц), -25.5 (1В, д, $J = 169$ Гц), -26.9 (1В, д, $J = 143$ Гц), -40.4 (1В, д, $J = 145$ Гц).

Общая методика получения дигалогенпроизводных К[10-RO-9,11-X₂-7,8-C₂B₉H₉]. К раствору 0.2 ммоль К[114] (К[117]) в 10 мл метанола добавили несколько капель трифторуксусной кислоты, охладили до 0 °С и в течение 15 мин прикапали раствор 2.0 ммоль иода (брома) в 15 мл метанола. Реакционную смесь перемешивали в течение 15 мин при 0 °С и в течение 30 мин при комнатной температуре. Растворитель отогнали под вакуумом, к остатку добавили 15 мл воды и экстрагировали 2x30 мл дихлорметана. Продукт очищали хроматографией на силикагеле.

К[10-НООСС₆H₄-4-O(CH₂)₄O-9,11-I₂-7,8-C₂B₉H₉] (К[120]). Выход 0.09 г (71 %). ЯМР ¹H (метанол-*d*₄, м.д.): 7.90 (2H, д, C₆H₄), 6.83 (2H, д, C₆H₄), 4.30 (2H, м, CH₂O), 3.96 (1H, м, CH₂O), 3.64 (1H, м, CH₂O), 2.13 (2H, с, CH_{карб}), 1.77 (4H, м, OCH₂CH₂CH₂CH₂O), 3.0 ÷ 0.5 (7H, м, ВН). ЯМР ¹¹B (метанол-*d*₄, м.д.): -11.4 (1В, с), -14.7 (3В, д, $J = 140$ Гц), -20.7 (2В, д, $J = 144$ Гц), -22.8 (2В, с), -39.6 (1В, д, $J = 141$ Гц).

К[10-НООСС₆H₄-4-O(CH₂CH₂O)₂-9,11-I₂-7,8-C₂B₉H₉] (К[121]). Выход 0.09 г (66 %). ЯМР ¹H (метанол-*d*₄, м.д.): 7.78 (2H, д, C₆H₄), 6.73 (2H, д, C₆H₄), 4.32 (2H, м, OCH₂), 3.86 (1H, м, OCH₂), 3.78 (1H, м, OCH₂), 3.74 (2H, м, OCH₂), 3.61 (2H, м, OCH₂), 1.99 (2H, с, CH_{карб}), 3.0 ÷ 0.4 (7H, м, ВН). ЯМР ¹¹B (метанол-*d*₄, м.д.): -11.2 (1В, с), -14.9 (3В, д, $J = 141$ Гц), -20.8 (2В, д, $J = 155$ Гц), -22.8 (2В, с), -39.7 (1В, д, $J = 143$ Гц).

К[10-НООСС₆H₄-4-O(CH₂)₄O-9,11-Br₂-7,8-C₂B₉H₉] (К[122]). Выход 0.09 г (76 %). ЯМР ¹H (метанол-*d*₄, м.д.): 7.88 (2H, д, C₆H₄), 6.84 (2H, д, C₆H₄), 4.31 (2H, м, CH₂O), 3.93 (1H, м, CH₂O), 3.66 (1H, м, CH₂O), 2.03 (2H, с, CH_{карб}), 1.73 (4H, м, OCH₂CH₂CH₂CH₂O), 3.0 ÷ 0.5 (7H, м, ВН). ЯМР ¹¹B (метанол-*d*₄, м.д.): -7.9 (2В, с), -

13.3 (1В, с), -16.4 (2В, д, $J = 138$ Гц), -23.2 (2В, д, $J = 155$ Гц), -24,8 (1В, д, $J = 160$ Гц), -41.3 (1В, д, $J = 145$ Гц).

K[10-НООСС₆H₄-4-O(CH₂CH₂O)₂-9,11-Br₂-7,8-C₂B₉H₉] (K[123]). Выход 0.10 г (67 %). ЯМР ¹H (метанол-*d*₄, м.д.): 7.75 (2H, д, C₆H₄), 6.72 (2H, д, C₆H₄), 4.31 (2H, м, OCH₂), 3.83 (1H, м, OCH₂), 3.75 (1H, м, OCH₂), 3.72 (2H, м, OCH₂), 3.59 (2H, м, OCH₂), 1.96 (2H, с, CH_{карб}), 3.0 ÷ 0.5 (7H, м, BH). ЯМР ¹¹B (метанол-*d*₄, м.д.): -7.9 (2В, с), -13.3 (1В, с), -16.5 (2В, д, $J = 138$ Гц), -23.3 (2В, д, $J = 154$ Гц), -24.8 (1В, д, $J = 161$ Гц), -41.1 (1В, д, $J = 145$ Гц).

(Me₄N)[10-N₃(CH₂)₄O-7,8-C₂B₉H₁₁] ((Me₄N)[124]). Смесь 0.58 г, (2.8 ммоль) [10-(CH₂)₄O-7,8-C₂B₉H₁₁] и 0.45 г (6.2 ммоль) азиды натрия в 40 мл этанола нагревали до кипения в течение 7 ч. Реакционную смесь охладили до комнатной температуры, отфильтровали и фильтрат обработали раствором 0.50 г (3.2 ммоль) Bu₄NBr в 10 мл воды. выпавший осадок отфильтровали, переосадили из смеси ацетон-вода и высушили в вакууме, получив 0.79 г (87 %) продукта. ЯМР ¹H (ацетон-*d*₆, м.д.): 3.42 (14H, с + м, OCH₂ + Me₄N⁺), 3.29 (2H, т, OCH₂), 1.58 (2H, м, OCH₂CH₂), 1.48 (2H, м, OCH₂CH₂), 1.43 (2H, с, CH_{карб}), 2.6 ÷ 0.1 (8H, м, BH), -0.54 (1H, ВНВ). ЯМР ¹¹B (ацетон-*d*₆, м.д.): -8.3 (1В, с), -11.6 (2В, д, $J = 134$ Гц), -16.6 (2В, д, $J = 131$ Гц), -23.3 (2В, д, $J = 147$ Гц), -24.7 (1В, д, $J = 161$ Гц), -39.8 (1В, д, $J = 141$ Гц). ИК (ваз. масло, см⁻¹): 2583 (ν_{BH}), 2544 (ν_{BH}), 2484 (ν_{BH}), 2136 (ν_{N=N=N}), 2116 (ν_{N=N=N}), 2086 (ν_{N=N=N}).

(Me₄N)[10-N₃(CH₂CH₂O)₂-7,8-C₂B₉H₁₁] ((Me₄N)[125]). Смесь 0.31 г, (0.9 ммоль) [10-O(CH₂CH₂)₂O-7,8-C₂B₉H₁₁] и 0.24 г (3.7 ммоль) азиды натрия в 30 мл этанола нагревали до кипения в течение 13 ч. Реакционную смесь охладили до комнатной температуры, отфильтровали и фильтрат обработали раствором 0.50 г (3.2 ммоль) Bu₄NBr в 10 мл воды. выпавший осадок отфильтровали, переосадили из смеси дихлорметан-гексан и высушили в вакууме, получив 0.12 г (26 %)

продукта. ЯМР ^1H (ацетон- d_6 , м.д.): 3.65 (2H, т, OCH_2), 3.59 (2H, м, OCH_2), 3.52 (2H, т, OCH_2), 3.41 (12H, с, Me_4N^+), 3.37 (2H, т, OCH_2), 1.49 (2H, с, $\text{CH}_{\text{карб}}$), $2.6 \div -0.1$ (8H, BH), -0.51 (1H, BHV). ЯМР ^{13}C (ацетон- d_6 , м.д.): 71.6, 70.0, 69.7, 55.3 (Me_4N^+), 51.0, 39.3. ЯМР ^{11}B (ацетон- d_6 , м.д.): -8.4 (1B, с), -11.6 (2B, д, $J = 129$ Гц), -16.6 (2B, д, $J = 134$ Гц), -23.3 (2B, д, $J = 149$ Гц), -24.8 (1B, д, $J = 155$ Гц), -39.8 (1B, д, $J = 140$ Гц). ИК (ваз. масло, см^{-1}): 2583 (ν_{BH}), 2523 (ν_{BH}), 2499 (ν_{BH}), 2108 ($\nu_{\text{N=N=N}}$), 2095 ($\nu_{\text{N=N=N}}$), 2070 ($\nu_{\text{N=N=N}}$).

[10-Me₂SCH₂CH₂OCH₂CH₂O-7,8-C₂B₉H₁₁] (126). К 0.50 г (2.3 ммоль) [10-O(CH₂CH₂)₂O-7,8-C₂B₉H₁₁] в 30 мл ацетонитрила добавили 0.51 мл (6.9 ммоль) диметилсульфида и нагревали до кипения в течение 10 ч. Реакционную смесь охладили до комнатной температуры и упарили досуха в вакууме, получив 0.58 г (91 %) продукта.: ЯМР ^1H (ДМСО- d_6 , м.д.): 3.85 (2H, м), 3.53 (2H, м), 3.51 (4H, м), 2.90 (6H, с), 1.51 (2H, с, $\text{CH}_{\text{карб}}$), $2.8 \div -0.1$ (8H, м, BH), -0.7 (1H, с, BHV). ЯМР ^{13}C (ДМСО- d_6 , м.д.): 71.8, 69.3, 64.7, 43.3, 38.5, 25.3. ЯМР ^{11}B (ДМСО- d_6 , м.д.): -9.3 (1B, с), -12.4 (2B, д, $J = 141$ Гц), -17.5 (2B, д, $J = 132$ Гц), -24.0 (2B, д, $J = 150$ Гц), -25.3 (1B, д, $J = 163$ Гц), -40.4 (1B, д, $J = 137$ Гц). ИК (ваз. масло, см^{-1}): 2533 (ν_{BH}), 2518 (ν_{BH}), 2507 (ν_{BH}), 2497 (ν_{BH}). HRMS (ESI), m/z : $\text{C}_8\text{H}_{25}\text{B}_9\text{O}_2\text{S}$ 284.2529 $[\text{M}]^-$; найдено 284.2529 $[\text{M}]^-$.

K[10-НОСН₂СН₂О-7,8-С₂В₉Н₁₁] (K[127]). 0.55 г (1.9 ммоль) **126** и 0.44 г (3.9 ммоль) *трет*-бутилата калия в 30 мл диметоксиэтана нагревали до кипения в течение 5 ч. Реакционную смесь охладили до комнатной температуры и упарили под вакуумом, остаток экстрагировали водой из диэтилового эфира. Водную фракцию упарили и к остатку добавили 30 мл ацетона. Образовавшийся раствор отфильтровали и упарили под вакуумом. Очистка хроматографией на колонке с силикагелем (элюент - этилацетат) дала 0.29 г (66 %) маслянистого продукта. ЯМР ^1H (ацетон- d_6 , м.д.): 3.57 (4H, с, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 1.51 (2H, с, $\text{CH}_{\text{карб}}$), $2.5 \div -0.1$

(8H, м, ВН), -0.6 (1H, с, ВНВ). ЯМР ^{13}C (ацетон- d_6 , м.д.): 70.9, 62.4, 38.5. ЯМР ^{11}B (ацетон- d_6 , м.д.): -9.3 (1В, с), -12.3 (2В, д, $J = 137$ Гц), -17.2 (2В, д, $J = 127$ Гц), -23.9 (2В, д, $J = 151$ Гц), -25.3 (1В, д, $J = 168$ Гц), -40.5 (1В, д, $J = 144$ Гц). ИК (пленка, см^{-1}): 3559 ($\nu_{\text{ОН}}$), 2531 ($\nu_{\text{ВН}}$). HRMS (ESI), m/z : рассчитано для $\text{C}_4\text{H}_{16}\text{B}_9\text{O}_2$ 194.2033 $[\text{M}]^-$; найдено 194.2027 $[\text{M}]^-$.

Общая методика раскрытия [10-O(CH₂CH₂)₂O-7,8-C₂B₉H₁₁] дигидроксифенолами. 0.70 г (3.2 ммоль) [10-O(CH₂CH₂)₂O-7,8-C₂B₉H₁₁], 0.17 г (1.6 ммоль) дигидроксифенола и 2.17 г (15.8 ммоль) K₂CO₃ в 50 мл ацетонитрила нагревали до кипения в течение 5-6 часов. Реакционную смесь охладили до комнатной температуры и отфильтровали, фильтрат упарили под вакуумом.

K₂[1,2-(10-O(CH₂CH₂O)₂-7,8-C₂B₉H₁₁)₂C₆H₄] (K₂[128]). Выход 0.99 г (98 %). ЯМР ^1H (ацетон- d_6 , м.д.): 7.02 (2H, м, C₆H₄), 6.91 (2H, м, C₆H₄), 4.25 (4H, т, OCH₂), 3.90 (4H, т, OCH₂), 3.68 (8H, м, OCH₂), 1.53 (4H, с, CH_{карб}), 2.8 ÷ -0.1 (16H, м, ВН), -0.5 (2H, с, ВНВ). ЯМР ^{13}C (ацетон- d_6 , м.д.): 147.5, 120.9, 111.7, 70.8, 68.4, 67.4, 66.8, 38.8. ЯМР ^{11}B (ацетон- d_6 , м.д.): -9.8 (1В, с), -12.6 (2В, д, $J = 141$ Гц), -17.3 (2В, д, $J = 129$ Гц), -23.7 (2В, д, $J = 153$ Гц), -25.2 (1В, д, $J = 153$ Гц), -40.5 (1В, д, $J = 147$ Гц). ИК (ваз. масло, см^{-1}): 2535 ($\nu_{\text{ВН}}$). HRMS (ESI), m/z : рассчитано для C₁₈H₄₂B₁₈KO₆ 588.4423 $[\text{M}^{2-}+\text{K}^+]$; найдено 588.4451 $[\text{M}^{2-}+\text{K}^+]$.

K₂[1,3-(10-O(CH₂CH₂O)₂-7,8-C₂B₉H₁₁)₂C₆H₄] (K₂[129]). Выход 0.45 г (45 %). ЯМР ^1H (ацетон- d_6 , м.д.): 7.14 (1H, м, C₆H₄), 6.57 (3H, м, C₆H₄), 4.13 (4H, т, OCH₂), 3.82 (4H, т, OCH₂), 3.62 (8H, м, OCH₂), 1.52 (4H, с, CH_{карб}), 2.0 ÷ -0.3 (16H, м, ВН), -0.5 (2H, с, ВНВ). ЯМР ^{13}C (ацетон- d_6 , м.д.): 160.0, 129.9, 107.1, 101.6, 71.7, 69.1, 68.9, 67.4, 38.8. ЯМР ^{11}B (ацетон- d_6 , м.д.): -9.7 (1В, с), -12.4 (2В, д, $J = 135$ Гц), -17.3 (2В, д, $J = 132$ Гц), -23.8 (2В, д, $J = 152$ Гц), -25.1 (1В, д, $J = 161$ Гц), -40.5 (1В, д, $J = 140$ Гц). ИК (ваз. масло, см^{-1}): 2533 ($\nu_{\text{ВН}}$). HRMS (ESI), m/z : рассчитано для C₁₈H₄₂B₁₈KO₆ 588.4423 $[\text{M}^{2-}+\text{K}^+]$; найдено 588.4450 $[\text{M}^{2-}+\text{K}^+]$.

K₂[1,4-(10-O(CH₂CH₂O)₂-7,8-C₂B₉H₁₁)₂C₆H₄] (K₂[130]). Выход 0.46 г (46 %). ЯМР ¹H (ацетон-*d*₆, м.д.): 6.93 (4H, с, C₆H₄), 4.12 (4H, т, OCH₂), 3.84 (4H, т, OCH₂), 3.65 (8H, м, OCH₂), 1.53 (4H, с, CH_{карб}), 2.3 ÷ -0.4 (16H, м, BH), -0.5 (2H, с, BHB). ЯМР ¹³C (ацетон-*d*₆, м.д.): 153.2, 115.7, 71.7, 69.2, 68.8, 68.1, 38.7. ЯМР ¹¹B (ацетон-*d*₆, м.д.): -9.8 (1B, с), -12.3 (2B, д, *J* = 135 Гц), -17.3 (2B, д, *J* = 133 Гц), -23.8 (2B, д, *J* = 149 Гц), -24.9 (1B, д, *J* = 156 Гц), -40.4 (1B, д, *J* = 141 Гц). ИК (ваз. масло, см⁻¹): 2534 (ν_{BH}). HRMS (ESI), *m/z*: рассчитано для C₁₈H₄₂B₁₈KO₆ 588.4423 [M²⁻+K⁺]; найдено 588.4448 [M²⁻+K⁺].

K[10-НОС₆H₄-4-O(CH₂CH₂O)₂-7,8-C₂B₉H₁₁] (K[131]). Выход 0.14 г (24 %). ЯМР ¹H (ацетон-*d*₆, м.д.): 6.85 (2H, м, C₆H₄), 6.74 (2H, м, C₆H₄), 4.05 (2H, м, OCH₂), 3.69 (2H, м, OCH₂), 3.65 (2H, м, OCH₂), 3.62 (2H, м, OCH₂), 1.55 (2H, с, CH_{карб}), 2.0 ÷ -0.4 (8H, м, BH), -0.6 (1H, с, BHB). ЯМР ¹³C (ацетон-*d*₆, м.д.): 153.2, 151.7, 117.2, 117.1, 73.1, 70.7, 70.3, 69.6, 40.5, 40.2. ЯМР ¹¹B (ацетон-*d*₆, м.д.): -9.8 (1B, с), -12.3 (2B, д, *J* = 135 Гц), -17.3 (2B, д, *J* = 132 Гц), -23.8 (2B, д, *J* = 149 Гц), -25.0 (1B, д, *J* = 149 Гц), -40.5 (1B, д, *J* = 140 Гц). ИК (ваз. масло, см⁻¹): 2526 (ν_{BH}). HRMS (ESI), *m/z*: рассчитано для C₁₂H₂₃B₉O₄ 330.2563; найдено 330.2567 [M]⁻.

Реакция [10-O(CH₂CH₂)₂O-7,8-C₂B₉H₁₁] с этиленгликолем. 0.50 г (2.2 ммоль) [10-O(CH₂CH₂)₂O-7,8-C₂B₉H₁₁], 0.07 г (1.1 ммоль) этиленгликоля и 2.50 г (11.3 ммоль) K₂CO₃ в 50 мл ацетонитрила нагревали до кипения в течение 5-6 часов. Реакционную смесь охладили до комнатной температуры и отфильтровали. Смесь образовавшихся продуктов разделяли колончатой хроматографией на силикагеле (элюент – этилацетат). **K[10-НО(CH₂CH₂O)₃-7,8-C₂B₉H₁₁] (K[132]).** Выход 0.40 г (50 %). ЯМР ¹H (ацетон-*d*₆, м.д.): 3.81 (2H, м, OCH₂), 3.66 (8H, м, OCH₂), 3.51 (2H, м, OCH₂), 1.54 (2H, с, CH_{карб}), 2.4 ÷ -0.3 (8H, м, BH), -0.5 (1H, с, BHB). ЯМР ¹³C (ацетон-*d*₆, м.д.): 71.3, 70.9, 68.9, 68.8, 68.4, 60.3, 38.8. ЯМР ¹¹B (ацетон-*d*₆, м.д.): -10.0 (1B, с), -12.4 (2B, д, *J* = 135 Гц), -17.3 (2B, д, *J* = 137

Гц), -23.7 (2В, д, $J = 154$ Гц), -25.0 (1В, д, $J = 175$ Гц), -40.4 (1В, д, $J = 142$ Гц). ИК (ваз. масло, см^{-1}): 2509 ($\nu_{\text{ВН}}$), 2549 ($\nu_{\text{ВН}}$), 2576 ($\nu_{\text{ВН}}$). HRMS (ESI), m/z : рассчитано для $\text{C}_8\text{H}_{24}\text{B}_9\text{O}_4$ 282.2560; найдено 282.2569 $[\text{M}]^-$. **$\text{K}[\text{10-H(O)CO(CH}_2\text{CH}_2\text{O)}_2\text{-7,8-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11}]$** . Выход 0.10 г (15 %). ЯМР ^1H (ацетон- d_6 , м.д.): 8.15 (1H, с, C(O)H), 4.31 (2H, т, OCH_2), 3.73 (2H, т, OCH_2), 3.63 (2H, м, OCH_2), 3.56 (2H, м, OCH_2), 1.51 (2H, с, $\text{CH}_{\text{карб}}$), 2.5 ÷ -1.0 (8H, м, ВН), -0.5 (1H, с, ВНВ). ЯМР ^{13}C (ацетон- d_6 , м.д.): 161.3, 71.9, 68.9, 68.5, 62.8, 38.4. ЯМР ^{11}B (ацетон- d_6 , м.д.): -9.6 (1В, с), -12.3 (2В, д, $J = 135$ Гц), -17.3 (2В, д, $J = 132$ Гц), -23.9 (2В, д, $J = 154$ Гц), -25.2 (1В, д, $J = 158$ Гц), -40.5 (1В, д, $J = 144$ Гц). ИК (ваз. масло, см^{-1}): 1718 ($\nu_{\text{C=O}}$), 2526 ($\nu_{\text{ВН}}$). HRMS (ESI), m/z : рассчитано для $\text{C}_7\text{H}_{20}\text{B}_9\text{O}_4$ 266.2247; найдено 266.2246 $[\text{M}]^-$.

$\text{K}_2[\text{1,2-(10-S(CH}_2\text{CH}_2\text{O)}_2\text{-7,8-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})_2\text{C}_2\text{H}_4]$ ($\text{K}_2[\text{133}]$). 0.70 г (3.2 ммоль) $[\text{10-O(CH}_2\text{CH}_2)_2\text{O-7,8-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11}]$, 0.16 г (1.6 ммоль) 1,2-димеркаптоэтана и 4.00 г (31.1 ммоль) K_2CO_3 в 50 мл ацетонитрила нагревали до кипения в течение 5 часов. Реакционную смесь охладили до комнатной температуры и отфильтровали, фильтрат упарили под вакуумом. Продукт очищали колоночной хроматографией на силикагеле. Выход 0.89 г (91 %). ЯМР ^1H (ацетон- d_6 , м.д.): 3.69 (4H, т, OCH_2), 3.63 (4H, т, OCH_2), 3.55 (4H, т, OCH_2), 2.79 (8H, м, SCH_2), 1.52 (4H, с, $\text{CH}_{\text{карб}}$), 1.9 ÷ -0.3 (16H, м, ВН), -0.6 (2H, с, ВНВ). ЯМР ^{13}C (ацетон- d_6 , м.д.): 71.6, 70.4, 69.0, 38.7, 32.0, 31.0. ЯМР ^{11}B (ацетон- d_6 , м.д.): -9.7 (2В, с), -12.2 (2В, д, $J = 129$ Гц), -12.8 (2В, д, $J = 129$ Гц), -17.2 (4В, д, $J = 135$ Гц), -23.5 (2В, д, $J = 147$ Гц), -24.1 (2В, д, $J = 147$ Гц), -25.1 (2В, д, $J = 160$ Гц), -40.4 (2В, д, $J = 141$ Гц). ИК (пленка, см^{-1}): 2564 ($\nu_{\text{ВН}}$), 2522 ($\nu_{\text{ВН}}$), 2487 ($\nu_{\text{ВН}}$). HRMS (ESI), m/z : рассчитано для $\text{C}_{14}\text{H}_{42}\text{B}_{18}\text{KO}_4\text{S}_2$ 572.3836 $[\text{M}^{2-}+\text{K}^+]$; найдено 572.3965 $[\text{M}^{2-}+\text{K}^+]$.

$\text{K}_2[\text{1,2-(10-S(CH}_2\text{CH}_2\text{O)}_2\text{-7,8-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})_2\text{C}_6\text{H}_4]$ ($\text{K}_2[\text{134}]$). 0.50 г (2.2 ммоль) $[\text{10-O(CH}_2\text{CH}_2)_2\text{O-7,8-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11}]$, 0.17 г (1.1 ммоль) 1,2-димеркаптобензола и 2.50 г (11.3 ммоль) K_2CO_3 в 50 мл ацетонитрила нагревали до кипения в течение 5 часов.

Реакционную смесь охладили до комнатной температуры и отфильтровали, фильтрат упарили под вакуумом, получив 0.71 г (97 %) продукта. ЯМР ^1H (ацетон- d_6 , м.д.): 7.89 (2H, м, C_6H_4), 7.67 (2H, м, C_6H_4), 4.14 (4H, т), 4.06 (4H, т), 4.01 (8H, м), 1.97 (4H, с, $\text{CH}_{\text{карб}}$), $3.0 \div -0.3$ (16H, м, ВН), -0.5 (2H, с, ВНВ). ЯМР ^{13}C (ацетон- d_6 , м.д.): 136.6, 129.2, 126.6, 71.7, 69.1, 68.8, 38.6, 32.4. ЯМР ^{11}B (ацетон- d_6 , м.д.): -9.1 (2В, с), -12.0 (4В, д, $J = 128$ Гц), -16.9 (4В, д, $J = 132$ Гц), -23.3 (4В, д, $J = 151$ Гц), -24.7 (2В, д, $J = 175$ Гц), -40.0 (2В, д, $J = 137$ Гц). ИК (пленка, см^{-1}): 2530 ($\nu_{\text{ВН}}$). HRMS (ESI), m/z : рассчитано для $\text{C}_{18}\text{H}_{42}\text{B}_{18}\text{K}_2\text{O}_4\text{S}_2$ 620.3836 [$\text{M}^{2-} + \text{K}^+$]; найдено 620.3967 [$\text{M}^{2-} + \text{K}^+$].

$\text{K}_2[1,2-(10-\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2-7,8-\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})_2-1,2-\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$ ($\text{K}_2[135]$). 0.21 г (0.9 ммоль) $[10-\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}-7,8-\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{11}]$, 0.08 г (0.5 ммоль) 1,2-дигидрокси-орто-карборана и 0.65 г (4.7 ммоль) K_2CO_3 в 20 мл ацетонитрила нагревали до кипения в течение 2 часов. Реакционную смесь охладили до комнатной температуры и отфильтровали, фильтрат упарили под вакуумом. Продукт очищали на хроматографической колонке с этилацетатом в качестве элюента. После упаривания растворителя, получили 0.5 г (77 %) масло-образного продукта. ^1H (ацетон- d_6 , м.д.): 4.19 (4H, т, OCH_2), 3.79 (4H, т, OCH_2), 3.62 (8H, м, OCH_2), 1.52 (4H, с, $\text{CH}_{\text{карб}}$), $2.5 \div -0.3$ (26H, м, ВН), -0.5 (2H, с, ВНВ). ЯМР ^{13}C (ацетон- d_6 , м.д.): 108.8, 75.7, 71.7, 68.7, 68.6, 38.7; ЯМР ^{11}B (ацетон- d_6 , м.д.): -9.8 (2В, с), 12.4 (10В, д, $J = 131$ Гц), -14.0 (2В, д, $J = 170$ Гц), -17.4 (6В, д, $J = 130$ Гц), -23.7 (4В, д, $J = 147$ Гц), -24.9 (2В, д, $J = 149$ Гц), -40.4 (2В, д, $J = 137$ Гц). HRMS (ESI), m/z : рассчитано для $\text{C}_{14}\text{H}_{48}\text{B}_{28}\text{O}_6$ 638.6152 [$\text{M}^{2-} + \text{Na}^+$]; найдено 638.6158 [$\text{M}^{2-} + \text{Na}^+$].

$\text{K}_2[1,2-(10-\text{S}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2-7,8-\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})_2-1,2-\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$ ($\text{K}_2[136]$). 0.68 г (3.0 ммоль) $[10-\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}-7,8-\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{11}]$, 0.32 г (1.5 ммоль) 1,2-димеркапто-орто-карборана и 4.26 г (30.9 ммоль) K_2CO_3 в 50 мл ацетонитрила нагревали до кипения в течение 5-6 часов. Реакционную смесь охладили до комнатной температуры и

отфильтровали, фильтрат упарили под вакуумом, получив 1.02 г (93 %) продукта. ЯМР ^1H (ацетон- d_6 , м.д.): 3.62 (4H, т), 3.58 (8H, м), 3.25 (4H, м), 1.53 (4H, с, $\text{CH}_{\text{карб}}$), 3.0 ÷ -0.4 (26H, м, ВН), -0.5 (2H, с, ВНВ). ЯМР ^{13}C (ацетон- d_6 , м.д.): 71.8, 69.0, 68.9, 68.3, 38.8, 37.4. ЯМР ^{11}B (ацетон- d_6 , м.д.): -3.9 (2В, д, $J = 147$ Гц), -9.5 (8В, с + д, $J = 146$ Гц), -10.2 (2В, д, $J = 156$ Гц), -12.5 (4В, д, $J = 163$ Гц), -17.3 (4В, д, $J = 132$ Гц), -23.8 (4В, д, $J = 152$ Гц), -25.2 (2В, д, $J = 173$ Гц), -40.5 (2В, д, $J = 139$ Гц). HRMS (MALDI), m/z : рассчитано для $\text{C}_{14}\text{H}_{48}\text{B}_{28}\text{KO}_4\text{S}_2$ 686.5426 [$\text{M}^{2-} + \text{K}^+$]; найдено 686.5427 [$\text{M}^{2-} + \text{K}^+$].

[10-(NH_2) $_2$ CS($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$) $_2$ -7,8- $\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{11}$] (137). 0.85 г (3.8 ммоль) [10-O(CH_2CH_2) $_2$ O-7,8- $\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{11}$] и 0.29 г (3.8 ммоль) тиомочевины в 40 мл ацетонитрила нагревали до кипения в течение 3 часов. Реакционную смесь охладили до комнатной температуры и упарили досуха в вакууме, получив 1.10 г (98 %) продукта. ЯМР ^1H (ацетон- d_6 , м.д.): 9.1 (2H, с, NH_2), 8.3 (2H, с, NH_2), 3.93 (2H, т), 3.66 (4H, м), 3.47 (2H, т), 1.55 (2H, с, $\text{CH}_{\text{карб}}$), 2.8 ÷ -0.2 (8H, м, ВН), -0.5 (1H, с, ВНВ). ЯМР ^{13}C (ацетон- d_6 , м.д.): 172.4, 72.1, 70.1, 68.3, 38.9, 32.9. ЯМР ^{11}B (ацетон- d_6 , м.д.): -9.8 (1В, с), -12.4 (2В, д, $J = 140$ Гц), -17.3 (2В, д, $J = 132$ Гц), -23.7 (2В, д, $J = 152$ Гц), -25.0 (1В, д, $J = 158$ Гц), -40.4 (1В, д, $J = 142$ Гц). ИК (ваз. масло, см^{-1}): 3371 (ν_{NH}), 3298 (ν_{NH}), 3209 (ν_{NH}), 2539 (ν_{BH}), 2517 (ν_{BH}), 2494 (ν_{BH}). HRMS (ESI), m/z : рассчитано для $\text{C}_7\text{H}_{23}\text{B}_9\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$ 296.2386 [M] $^-$; найдено 296.2318 [M] $^-$.

K[10-HS($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$) $_2$ -7,8- $\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{11}$] (K[138]). 1.10 г (3.7 ммоль) **137** и 2.10 г (37.0 ммоль) КОН в 30 мл воды нагревали до кипения в течение 25 ч. Реакционную смесь охладили до комнатной температуры, подкислили HCl до pH 5 и экстрагировали диэтиловым эфиром. Растворитель удалили под вакуумом, получив 0.90 г (83 %) продукта. ЯМР ^1H (ацетон- d_6 , м.д.): 3.60 (4H, м, OCH_2), 3.53 (2H, т, OCH_2), 2.70 (2H, м, SCH_2), 1.51 (2H, с, $\text{CH}_{\text{карб}}$), 2.8 ÷ -0.2 (8H, м, ВН), -0.6 (1H, с, ВНВ). ЯМР ^{13}C (ацетон- d_6 , м.д.): 72.5, 71.5, 69.0, 38.4, 23.7. ЯМР ^{11}B (ацетон- d_6 ,

м.д.): -9.5 (1В, с), -12.4 (2В, д, $J = 135$ Гц), -17.3 (2В, д, $J = 132$ Гц), -23.8 (2В, д, $J = 156$ Гц), -25.2 (1В, д, $J = 170$ Гц), -40.5 (1В, д, $J = 140$ Гц). HRMS (ESI), m/z : рассчитано для $C_6H_{20}B_9O_2S$ 254.2069 $[M]^-$; найдено 254.2068 $[M]^-$.

$K_2[(10-(CH_2CH_2O)_2-7,8-C_2B_9H_{11})_2S]$ ($K_2[139]$). 0.86 г (2.9 ммоль) $K[138]$, 0.65 г (2.9 ммоль) $[10-O(CH_2CH_2)_2O-7,8-C_2B_9H_{11}]$ и 4.0 г (29.0 ммоль) K_2CO_3 и 40 мл ацетонитрила нагревали до кипения в течение 1.5 ч. Реакционную смесь охладили до комнатной температуры, отфильтровали и упарили в вакууме, получив 1.56 г (98 %) продукта. ЯМР 1H (ацетон- d_6 , м.д.): 3.64 (8H, м, OCH_2), 3.54 (4H, т, OCH_2), 2.81 (4H, м, SCH_2), 1.53 (4H, с, $CH_{карб}$), $2.5 \div -0.1$ (16H, м, ВН), -0.5 (2H, с, ВНВ). ЯМР ^{13}C (ацетон- d_6 , м.д.): 71.5, 70.1, 68.9, 38.6, 31.5. ЯМР ^{11}B (ацетон- d_6 , м.д.): -9.6 (2В, с), -12.5 (4В, д, $J = 135$ Гц), -17.3 (4В, д, $J = 133$ Гц), -23.8 (4В, д, $J = 156$ Гц), -25.1 (2В, д, $J = 176$ Гц), -40.5 (2В, д, $J = 139$ Гц). ИК (пленка, cm^{-1}): 2526 ($\nu_{ВН}$). HRMS (ESI), m/z : рассчитано для $C_{12}H_{38}B_{18}O_4SK$ 512.3929 $[M^{2-}+K^+]$; найдено 512.3931 $[M^{2-}+K^+]$.

$K[8,8'-\mu\{-((OCH_2CH_2OCH_2CH_2S)_2-1,2-C_6H_4)-3,3'-Co(1,2-C_2B_9H_{10})_2\}]$ ($K[140]$). К 0.61 г (0.9 ммоль) $K_2[134]$ в 40 мл 1,2-диметоксиэтана в атмосфере азота добавили 2.42 г (18.6 ммоль) $CoCl_2$ и 2.09 г (18.6 ммоль) *трет*-бутилата калия. Реакционную смесь нагревали до кипения в течение 12 ч, охладили до комнатной температуры и отфильтровали. Фильтрат упарили под вакуумом, к остатку добавили 50 мл воды и экстрагировали диэтиловым эфиром (2x50мл). Органические фракции собрали и упарили под вакуумом. Продукт очищали хроматографией на силикагеле, используя в качестве элюента CH_2Cl_2 . Получили 0.19 г (30 %) продукта. ЯМР 1H (ацетон- d_6 , м.д.): 7.56 (2H, м, C_6H_4), 7.30 (2H, м, C_6H_4), 3.91 (4H, с, $CH_{карб}$), 3.82 (4H, т), 3.72 (4H, т), 3.62 (4H, т), 3.21 (4H, т), $2.5 \div -0.1$ (16H, м, ВН). ЯМР ^{13}C (ацетон- d_6 , м.д.): 138.1, 132.1, 127.7, 71.2, 68.8, 68.1, 46.8, 34.4. ЯМР ^{11}B (ацетон- d_6 , м.д.): 25.9 (2В, с), -3.7 (2В, д, $J = 142$ Гц), -6.7 (4В, д,

$J = 135$ Гц), -8.9 (4В, д, $J = 142$ Гц), -20.1 (4В, д, $J = 147$ Гц), -28.5 (2В, д, $J = 156$ Гц). HRMS (MALDI), m/z : рассчитано для $C_{18}H_{40}B_{18}O_4S_2CoK$ 638.3491 [$M^+ + K^+$]; найдено 638.3491 [$M^+ + K^+$].

$K[8,8'\text{-}\mu\text{-(OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2\text{S-3,3'-Co(1,2-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10})_2]$ (K[141]). К 1.55 г (2.8 ммоль) $K_2[139]$ в 30 мл 1,2-диметоксиэтана в атмосфере азота добавили 7.40 г (5.7 ммоль) $CoCl_2$ и 6.30 г (5.7 ммоль) *трет*-бутилата калия. Ореакционную смесь кипятили в течение 12 ч, охладили до комнатной температуры и отфильтровали. Фильтрат упарили под вакуумом, к остатку добавили 50 мл воды и экстрагировали диэтиловым эфиром (2x50мл). Органические фракции собрали и упали под вакуумом. Получили 0.84 г (53 %) продукта. ЯМР 1H (ацетон- d_6 , м.д.): 3.88 (4H, с, $CH_{\text{карб}}$), 3.85 (4H, м, CH_2O), 3.71 (4H, т, $J = 6.7$ Гц, OCH_2), 3.66 (4H, т, $J = 6.9$ Гц, OCH_2), 2.86 (4H, т, $J = 6.7$ Гц, OCH_2), $2.5 \div -0.1$ (16H, м, BH). ЯМР ^{13}C (ацетон- d_6 , м.д.): 72.5, 69.0, 68.7, 46.5, 32.4. ЯМР ^{11}B (ацетон- d_6 , м.д.): 26.2 (2В, с), -3.9 (2В, д, $J = 147$ Гц), -6.9 (4В, д, $J = 133$ Гц), -9.0 (4В, д, $J = 151$ Гц), -20.3 (4В, д, $J = 151$ Гц), -29.0 (2В, д, $J = 142$ Гц). HRMS (ESI), m/z : рассчитано для $C_{12}H_{36}B_{18}CoO_4S$ 530.3466 [M^+]; найдено 530.3463 [M^+].

$[8\text{-C}_5\text{H}_5\text{N-8'-I-3,3'-Co(1,2-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10})_2]$. К раствору 0.20 г (0.44 ммоль) $[8,8'\text{-}\mu\text{-I-3,3'-Co(1,2-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10})_2]$ в 20 мл бензола добавили 0.40 мл (3.20 ммоль) пиридина и реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 24 ч. Растворитель удалили под вакуумом, остаток хроматографировали на силикагеле с дихлорметаном в качестве элюента, получив 0.04 г (17 %) оранжевого продукта. ЯМР 1H (ацетон- d_6 , м.д.): 8.98 (2H, д), 8.62 (1H, т), 8.14 (2H, т), 4.74 (2H, с, $CH_{\text{карб}}$), 4.57 (2H, с, $CH_{\text{карб}}$). ЯМР ^{11}B (ацетон- d_6 , м.д.): 15.0 (1В, с), 3.7 (1В, д, $J = 135$ Гц), 1.5 (1В, д, $J = 116$ Гц), -3.8 (10В, м), -15.3 (2В, д, $J = 178$ Гц), -17.0 (2В, д, $J = 162$ Гц), -22.9 (1В, д, $J = 173$ Гц).

[8-O(CH₂CH₂)₂NH-8'-I-3,3'-Co(1,2-C₂B₉H₁₀)₂] (142). К раствору 0.20 г (0.44 ммоль) [8,8'-μ-I-3,3'-Co(1,2-C₂B₉H₁₀)₂] в 25 мл бензола добавили 0.24 мл (2.77 ммоль) морфолина и перемешивали при комнатной температуре в течение 24 ч. Растворитель удалили в вакууме, остаток хроматографировали на силикагеле с дихлорметаном в качестве элюента, получив 0.13 г (55 %) продукта красного цвета. ЯМР ¹H (ацетон-*d*₆, м.д.): 6.61 (1H, с, NH), 4.68 (2H, с, CH_{карб}), 4.49 (2H, с, CH_{карб}), 4.12 (2H, дд, NH(CH₂CH₂)₂O, *J* = 13.1 Гц, *J* = 2.6 Гц), 3.97 (2H, т, NH(CH₂CH₂)₂O, *J* = 11.8 Гц), 3.67 (2H, д, NH(CH₂CH₂)₂O, *J* = 13.1 Гц), 3.28÷ 3.14 (2H, м, NH(CH₂CH₂)₂O). ЯМР ¹³C (ацетон-*d*₆, м.д.): 65.1 (NH(CH₂CH₂)₂O), 55.4 (NH(CH₂CH₂)₂O), 53.2 (C_{карб}), 51.7 (C_{карб}). ЯМР ¹¹B (ацетон-*d*₆, м.д.): 14.1 (1B, с), 3.5 (1B, д, *J* = 145 Гц), 0.2 (1B, д, *J* = 143 Гц), -0.9 (2B, д, *J* = 147 Гц), -2.9 (1B, с), -4.6 (4B, д, *J* = 151 Гц), -7.4 (2B, д, *J* = 144 Гц), -15.5 (2B, д, *J* = 137 Гц), -16.4 (2B, д, *J* = 140 Гц), -22.4 (2B, д, *J* = 157 Гц). MS (EI), *m/z*: *m/z*: рассчитано для C₈H₂₉B₁₈CoINO 539.2 [M]; найдено 539.4 [M]. Перекристаллизацией из смеси дихлорметан-гексан получили красные монокристаллы **142**•CH₂Cl₂, пригодные для рентгеноструктурного анализа. Сингония – моноклинная, пространственная группа симметрии P2₁/с (No. 14), параметры элементарной ячейки: *a* = 10.727(3) Å, *b* = 13.456(4) Å, *c* = 17.082(5) Å, β = 90.152(7) °, *V* = 2465.6(13) Å³, *Z* = 4.

(Me₃NH)[8-Ph-8'-I-3,3'-Co(1,2-C₂B₉H₁₀)₂]. К раствору 0.30 г (0.66 ммоль) [8,8'-μ-I-3,3'-Co(1,2-C₂B₉H₁₀)₂] в 20 мл бензола добавили 0.18 г (0.67 ммоль) трифенилфосфина и нагревали до кипения в течение 20 мин. Реакционную смесь охладили до комнатной температуры, растворитель отогнали под вакуумом, остаток растворили в 5 мл ацетона и обработали избытком водного раствора Me₃NHCl. Выпавший осадок отфильтровали и хроматографировали на силикагеле (CH₂Cl₂-MeCN 10:1). Получили 0.29 г (74 %) оранжевого продукта. ЯМР ¹H (ацетон-*d*₆, м.д.): 7.31 (2H, д, *J* = 7.1 Гц, *o*-Ph), 7.18 (2H, т, *J* = 7.4 Гц, *m*-Ph), 7.11

(1H, т, $J = 6.8$ Гц, *p*-Ph), 4.51 (2H, с, $CH_{карб}$), 3.81 (2H, с, $CH_{карб}$), 3.21 (9H, с, Me_3NH^+). ЯМР ^{11}B (ацетон- d_6 , м.д.): 12.3 (1В, с), 3.8 (1В, д, $J = 137$ Гц), 0.9 (1В, д, $J = 138$ Гц), -3.9 (6В, д, $J = 136$ Гц), -4.8 (2В, д, $J = 135$ Гц), -6.1 (1В, с), -18.1 (4В, д, $J = 153$ Гц), -22.2 (1В, д, $J = 140$ Гц), -22.9 (1В, д, $J = 137$ Гц). Перекристаллизацией из смеси дихлорметан-гексан получили оранжевые монокристаллы $(Me_3NH)[8-Ph-8'-I-3,3'-Co(1,2-C_2B_9H_{10})_2]$, пригодные для рентгеноструктурного анализа. Сингония – моноклинная, пространственная группа симметрии $P2_1/c$ (No. 14), параметры элементарной ячейки: $a = 12.370(2)$ Å, $b = 10.7016(17)$ Å, $c = 20.203(3)$ Å, $\beta = 102.012(3)^\circ$, $V = 2615.9(7)$ Å³, $Z = 4$.

Cs[8-Ph-8'-I-3,3'-Co(1,2-C₂B₉H₁₀)₂]. К раствору 0.10 г (0.22 ммоль) [8,8'-μ-I-3,3'-Co(1,2-C₂B₉H₁₀)₂] в 20 мл бензола добавили 0.18 мл (1.11 ммоль) 2,2,4,4-тетраметил-пиперидина и нагревали до кипения в течение 20 мин. Реакционную смесь охладили до комнатной температуры и упарили в вакууме, остаток растворили в 5 мл ацетона и обработали избытком водного раствора CsCl. Выпавший осадок отфильтровали и хроматографировали на силикагеле (CH_2Cl_2 -MeCN 10:1), получив 0.08 г (55 %) оранжевого продукта. ЯМР 1H (ацетон- d_6 , м.д.): 7.33 (2H, д, $J = 7.0$ Гц, *o*-Ph), 7.21 (2H, т, $J = 7.2$ Гц, *m*-Ph), 7.14 (1H, т, $J = 7.3$ Гц, *p*-Ph), 4.54 (2H, с, $CH_{карб}$), 3.84 (2H, с, $CH_{карб}$). ЯМР ^{13}C (ацетон- d_6 , м.д.): 149.4 (B_{Ph}), 131.9 (*o*-Ph), 127.3 (*m*-Ph), 125.8 (*p*-Ph), 60.2 ($C_{карб}$), 53.4 ($C_{карб}$). ЯМР ^{11}B (ацетон- d_6 , м.д.): 12.7 (1В, с), 4.2 (1В, д, $J = 143$ Гц), 1.3 (1В, д, $J = 141$ Гц), -3.5 (6В, д, $J = 136$ Гц), -4.4 (2В, д, $J = 135$ Гц), -5.7 (1В, с), -17.7 (4В, д, $J = 150$ Гц), -21.8 (1В, д, $J = 143$ Гц), -22.6 (1В, д, $J = 139$ Гц). HRMS (ESI), m/z : рассчитано для $C_{10}H_{25}B_{18}CoI$ 529.2014 [M⁺]; найдено 529.2034 [M⁺].

Cs[8-Tol-8'-I-3,3'-Co(1,2-C₂B₉H₁₀)₂]. а) Раствор 0.30 г (0.66 ммоль) [8,8'-μ-I-3,3'-Co(1,2-C₂B₉H₁₀)₂] в 15 мл толуола нагревали при 70 °С в течение 20 мин. Раствор охладили и упарили в вакууме, остаток растворили в 10 мл ацетона и

обработали избытком водного раствора CsCl. Выпавший осадок отфильтровали и хроматографировали на силикагеле (CH₂Cl₂-MeCN 8:1), получив 0.20 г (45 %) оранжевого продукта. б) К раствору 0.30 г (0.66 ммоль) [8,8'-μ-I-3,3'-Co(1,2-C₂B₉H₁₀)₂] в 15 мл толуола добавили 0.13 г (0.50 ммоль) трифенилфосфина и нагревали при 70 °С в течение 30 мин. Реакционную смесь охладили и упарили в вакууме, остаток растворили в 10 мл ацетона и обработали избытком водного раствора CsCl. Выпавший осадок отфильтровали и хроматографировали на силикагеле (CH₂Cl₂-MeCN 12:1), получив 0.14 г (58 %) оранжевого продукта. ЯМР ¹H (ацетон-*d*₆, м.д.): 7.37÷6.93 (4H, м, C₆H₄Me), 4.51 (2H, с, CH_{carb}), 3.83 (2H, с, CH_{carb}), 2.27 (с, C₆H₄Me), 2.22 (с, C₆H₄Me), 2.16 (с, C₆H₄Me). ЯМР ¹¹B (ацетон-*d*₆, м.д.): 12.4 (1B, с), 3.87 (1B, д, *J* = 147 Гц), 0.6 (1B, д, *J* = 141 Гц), -4.0 (8B, д, *J* = 135 Гц), -6.2 (1B, с), -18.2 (4B, д, *J* = 153 Гц), -22.8 (2B, д).

Cs[8-(3,4-Me₂C₆H₃)-8'-I-3,3'-Co(1,2-C₂B₉H₁₀)₂] (Cs[143]). а) Раствор 0.10 г (0.22 ммоль) [8,8'-μ-I-3,3'-Co(1,2-C₂B₉H₁₀)₂] в 20 мл *орто*-ксилола нагревали при 80°С в течение 1 ч. Реакционную смесь охладили и упарили в вакууме, остаток растворили в 5 мл ацетона и обработали избытком водного раствора CsCl. Выпавший осадок отфильтровали и хроматографировали на силикагеле (CH₂Cl₂-MeCN 20:1), получив 0.07 г (47 %) продукта. б) Раствор 0.05 г (0.11 ммоль) [8,8'-μ-I-3,3'-Co(1,2-C₂B₉H₁₀)₂] в 20 мл *орто*-ксилола перемешивали при комнатной температуре в течение 120 ч. Растворитель отогнали под вакуумом, остаток растворили в 5 мл ацетона и обработали избытком водного раствора CsCl. Выпавший осадок отфильтровали и хроматографировали на силикагеле (CH₂Cl₂-MeCN 20:1), получив 0.04 г (50 %) продукта. ЯМР ¹H (ацетон-*d*₆, м.д.): 7.06 (1H, с, C₆H₃Me₂), 7.01 (1H, д, *J* = 7.9 Гц, C₆H₃Me₂), 6.94 (1H, д, *J* = 7.9 Гц, C₆H₃Me₂), 4.50 (2H, с, CH_{карб}), 3.84 (2H, с, CH_{карб}), 2.19 (3H, с, CH₃), 2.14 (3H, с, CH₃). ЯМР ¹³C (ацетон-*d*₆, м.д.): 136.4 (C₆H₃Me₂), 133.6 (C₆H₃Me₂), 133.2 (C₆H₃Me₂), 129.6

(C₆H₃Me₂), 128.6 (C₆H₃Me₂), 60.1 (C_{карб}), 53.6 (C_{карб}), 18.9 (CH₃), 18.6 (CH₃). ЯМР ¹¹B (ацетон-*d*₆, м.д.): 12.6 (1В, с), 3.8 (1В, д, *J* = 147 Гц), 0.6 (1В, д, *J* = 141 Гц), -4.1 (6В, д, *J* = 146 Гц), -5.3 (2В, д, *J* = 171 Гц), -6.3 (1В, с), -18.4 (4В, д, *J* = 153 Гц), -22.8 (1В, д, *J* = 153 Гц), -23.1 (1В, д, *J* = 153 Гц). HRMS (ESI), *m/z*: рассчитано для C₁₂H₂₉B₁₈CoI 557.2327 [M⁺]; найдено 557.2353 [M⁺].

Cs[8-(3,5-Me₂C₆H₃)-8'-I-3,3'-Co(1,2-C₂B₉H₁₀)₂] (Cs[144]). а) Раствор 0.10 г (0.221 ммоль) [8,8'-μ-I-3,3'-Co(1,2-C₂B₉H₁₀)₂] в 20 мл *мета*-ксилола нагревали при 80 °С в течение 50 мин. Раствор охладили до комнатной температуры и упарили в вакууме, остаток растворили в 5 мл ацетона и обработали избытком водного раствора CsCl. Выпавший осадок отфильтровали и хроматографировали на силикагеле (CH₂Cl₂-MeCN 10:1), получив 0.08 г (53 %) продукта. б) Раствор 0.05 г (0.11 ммоль) [8,8'-μ-I-3,3'-Co(1,2-C₂B₉H₁₀)₂] в 20 мл *мета*-ксилола перемешивали при комнатной температуре в течение 120 ч. Растворитель отогнали под вакуумом, остаток растворили в 5 мл ацетона и обработали избытком водного раствора CsCl. Выпавший осадок отфильтровали, промыли водой, высушили в вакууме, получив 0.04 г (50 %) продукта. ЯМР ¹H (ацетон-*d*₆, м.д.): 6.91 (2H, с, C₆H₃Me₂), 6.76 (1H, с, C₆H₃Me₂), 4.49 (2H, с, CH_{карб}), 3.84 (2H, с, CH_{карб}), 2.22 (6H, с, C₆H₃Me₂). ЯМР ¹³C (ацетон-*d*₆, м.д.): 148.1 (C-B), 133.6 (C₆H₃Me₂), 129.8 (C₆H₃Me₂), 127.5 (C₆H₃Me₂), 60.1 (C_{карб}), 53.6 (C_{карб}), 20.6 (C₆H₃Me₂). ЯМР ¹¹B (ацетон-*d*₆, м.д.): 12.5 (1В, с), 3.7 (1В, д, *J* = 141 Гц), 0.7 (1В, д, *J* = 153 Гц), -4.2 (6В, д, *J* = 153 Гц), -5.1 (2В, д, *J* = 170 Гц), -6.3 (1В, с), -18.2 (4В, д, *J* = 147 Гц), -22.7 (1В, д, *J* = 153 Гц), -23.1 (1В, д, *J* = 135 Гц). HRMS (ESI), *m/z*: рассчитано для C₁₂H₂₉B₁₈CoI 557.2327 [M⁺]; найдено 557.2044 [M⁺].

Cs[8-(2,5-Me₂C₆H₃)-8'-I-3,3'-Co(1,2-C₂B₉H₁₀)₂] (Cs[145]). а) К раствору 0.10 г (0.22 ммоль) [8,8'-μ-I-3,3'-Co(1,2-C₂B₉H₁₀)₂] в 20 мл *пара*-ксилола добавили 0.06 г (0.23 ммоль) трифенилфосфина и нагревали при 80°С в течение 45 мин.

Реакционную смесь охладили и упарили в вакууме, остаток растворили в 5 мл ацетона и обработали избытком водного раствора CsCl. Выпавший осадок отфильтровали и хроматографировали на силикагеле (CH₂Cl₂-MeCN 10:1), получив 0.09 г (60 %) продукта. б) К раствору 0.10 г (0.22 ммоль) [8,8'-μ-I-3,3'-Co(1,2-C₂B₉H₁₀)₂] в 20 мл *пара*-ксилола добавили 0.06 г (0.23 ммоль) трифенилфосфина и перемешивали при комнатной температуре в течение 144 ч. Растворитель отогнали в вакууме, остаток растворили в 5 мл ацетона и обработали избытком водного раствора CsCl. Выпавший осадок отфильтровали и хроматографировали на силикагеле (CH₂Cl₂-MeCN 10:1), получив 0.08 г (53 %) продукта. ЯМР ¹H (ацетон-*d*₆, м.д.): 7.23 (1H, с, C(6)*H*_{ар}), 6.88 (1H, д, *J* = 7.6 Гц, C(3)*H*_{ар}), 6.83 (1H, д, *J* = 7.6 Гц, C(4)*H*_{ар}), 4.48 (1H, с, CH_{карб}), 4.44 (1H, с, CH_{карб}), 3.88 (1H, с, CH_{карб}), 3.78 (1H, с, CH_{карб}), 2.42 (3H, с, CH₃), 2.23 (3H, с, CH₃). ЯМР ¹³C (ацетон-*d*₆, м.д.): 146.2 (C-B), 136.4 (C_{ар}), 135.6 (C_{ар}), 133.3 (C_{ар}), 130.3 (C_{ар}), 126.9 (C_{ар}), 61.0 (C_{карб}), 57.8 (C_{карб}), 53.9 (C_{карб}), 51.1 (C_{карб}), 22.5 (CH₃), 20.3 (CH₃). ЯМР ¹¹B (ацетон-*d*₆, м.д.): 12.4 (1B, с), 3.1 (1B, д, *J* = 135 Гц), 0.7 (1B, д, *J* = 141 Гц), -3.7 (4B, д, *J* = 145 Гц), -4.7 (4B, д, *J* = 158 Гц), -6.4 (с, 1B), -18.1 (4B, д, *J* = 147 Гц), -22.1 (1B, д, *J* = 148 Гц), -23.0 (1B, д, *J* = 148 Гц). HRMS (ESI), *m/z*: рассчитано для C₁₂H₂₉B₁₈CoI 557.2327 [M⁺]; найдено 557.2158 [M⁺]. Пригодные для рентгеноструктурного анализа монокристаллы (Me₄N)[**145**] получили перекристаллизацией из смеси бензол-гексан. Сингония – моноклинная, пространственная группа симметрии P2/c (No. 13), параметры элементарной ячейки: *a* = 18.7671(10) Å, *b* = 16.9496(9) Å, *c* = 10.0599(6) Å, β = 97.0320(10) °, *V* = 3175.9(3) Å³, *Z* = 4.

(H₂N(CMe₂CH₂)₂CH₂)[8-(2,4,6-Me₃C₆H₂)-8'-I-3,3'-Co(1,2-C₂B₉H₁₀)₂]

(HTMP[**146**]). К раствору 0.30 г (0.66 ммоль) [8,8'-μ-I-3,3'-Co(1,2-C₂B₉H₁₀)₂] в 30 мл мезитилена добавили 0.19 мл (1.11 ммоль) 2,2,4,4-тетраметилпиперидина и нагревали при 80 °C в течение 1 ч. Реакционную смесь охладили и обработали *n*-

гексаном, отделившееся масло хроматографировали на силикагеле (CH_2Cl_2 -MeCN 10:1), получив 0.09 г (19 %) оранжевого продукта. ЯМР ^1H (ацетон- d_6 , м.д.): 6.74 (2H, с, $\text{C}_6\text{H}_2\text{Me}_3$), 4.36 (2H, с, $\text{CH}_{\text{карб}}$), 3.78 (2H, с, $\text{CH}_{\text{карб}}$), 2.57 (6H, с, $\text{C}_6\text{H}_2\text{Me}_3$), 2.12 (3H, с, $\text{C}_6\text{H}_2\text{Me}_3$), 1.92÷1.83 (6H, м, $\text{CH}_2(\text{CH}_2\text{CMe}_2)_2\text{N}^+\text{H}_2$), 1.57 (12H, с, $\text{CH}_2(\text{CH}_2\text{CMe}_2)_2\text{N}^+\text{H}_2$). ЯМР ^{13}C (ацетон- d_6 , м.д.): 141.3 (*o*- $\text{C}(\text{C}_6\text{H}_2\text{Me}_3)$), 134.8 (*p*- $\text{C}(\text{C}_6\text{H}_2\text{Me}_3)$), 130.6 (*m*- $\text{C}(\text{C}_6\text{H}_2\text{Me}_3)$), 58.5 ($\text{C}_{\text{карб}}$), 58.1 ($\text{CH}_2(\text{CH}_2\text{CMe}_2)_2\text{N}^+\text{H}_2$), 51.4 ($\text{C}_{\text{карб}}$), 38.0 ($\text{CH}_2(\text{CH}_2\text{CMe}_2)_2\text{N}^+\text{H}_2$), 26.8 ($\text{CH}_2(\text{CH}_2\text{CMe}_2)_2\text{N}^+\text{H}_2$), 26.1 ($\text{C}_6\text{H}_2\text{Me}_3$), 19.8 ($\text{C}_6\text{H}_2\text{Me}_3$), 15.9 ($\text{CH}_2(\text{CH}_2\text{CMe}_2)_2\text{N}^+\text{H}_2$). ЯМР ^{11}B (ацетон- d_6 , м.д.): 11.3 (1B, с), 2.1 (1B, д, $J = 159$ Гц), 0.7 (1B, д, $J = 168$ Гц), -4.2 (1B, д), -6.7 (1B, с), -17.1 (2B, д, $J = 162$ Гц), -18.4 (2B, д, $J = 158$ Гц), -20.7 (1B, д), -22.7 (1B, д, $J = 146$ Гц). HRMS (ESI), m/z : рассчитано для $\text{C}_{13}\text{H}_{31}\text{B}_{18}\text{O}$ 571.2484 [M $^-$]; найдено 571.2515 [M $^-$]; рассчитано для $\text{C}_9\text{H}_{20}\text{N}$ 142.1590 [M $^+$]; найдено 142.1680 [M $^+$].

[8-Ph $_3$ P-8'-I-3,3'-Co(1,2-C $_2$ B $_9$ H $_{10}$) $_2$] (147). К раствору 0.20 г (0.44 ммоль) [8,8'- μ -I-3,3'-Co(1,2-C $_2$ B $_9$ H $_{10}$) $_2$] в 20 мл мезитилена добавили 0.57 г (2.21 ммоль) трифенилфосфина и нагревали до 80 °C в течение 2 ч. Реакционную смесь охладили до комнатной температуры и добавили 200 мл *n*-гексана. Выпавшее масло отделили и хроматографировали на силикагеле в бензоле, получив 0.18 г (57 %) оранжевого продукта. ЯМР ^1H (ацетон- d_6 , м.д.): 7.77 (15H, м, B^+PPh_3), 4.80 (2H, с, $\text{CH}_{\text{карб}}$), 3.94 (2H, с, $\text{CH}_{\text{карб}}$). ЯМР ^{13}C (ацетон- d_6 , м.д.): 134.8, 133.0, 129.4, 124.4, 57.7 ($\text{C}_{\text{карб}}$), 50.5 ($\text{C}_{\text{карб}}$). ЯМР ^{11}B (ацетон- d_6 , м.д.): 4.5 (1B, д, $J = 119$ Гц), 3.8 (1B, д, $J = 120$ Гц), -1.2 (1B, д), -2.0 (5B, д), -4.5 (2B, д, $J = 145$ Гц), -7.0 (2B, д, $J = 148$ Гц), -14.5 (2B, д, $J = 160$ Гц), -15.6 (2B, д, $J = 155$ Гц), -18.0 (1B, д), -22.9 (1B, д). ЯМР ^{31}P (ацетон- d_6 , м.д.): 9.1÷6.5 (м, $\text{P}-\text{B}$). Пригодные для рентгено-структурного анализа монокристаллы **147** получили перекристаллизацией из смеси бензол-гексан. Сингония – моноклинная, пространственная группа симметрии $\text{P}2_1/\text{c}$ (No.

14), параметры элементарной ячейки: $a = 17.814(3) \text{ \AA}$, $b = 10.1078(17) \text{ \AA}$, $c = 18.926(3) \text{ \AA}$, $\beta = 112.264(3)^\circ$, $V = 3153.7(9) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$.

Cs[8-Cl-8'-I-3,3'-Co(1,2-C₂B₉H₁₀)₂] (Cs[148]). Раствор 0.15 г (0.33 ммоль) [8,8'-μ-I-3,3'-Co(1,2-C₂B₉H₁₀)₂] в 20 мл хлороформа перемешивали при комнатной температуре в течение 30 ч. К раствору добавили 200 мл *n*-гексана и оставили на ночь в холодильнике. Выпавший осадок отфильтровали, растворили в 5 мл ацетона и обработали избытком водного раствора CsCl. Осадок отфильтровали и хроматографировали на силикагеле (MeCN-CH₂Cl₂ 1:10), получив 0.08 г (39 %) продукта. ЯМР ¹H (ацетон-*d*₆, м.д.): 4.42 (2H, с, CH_{карб}), 4.30 (2H, с, CH_{карб}). ЯМР ¹¹B (ацетон-*d*₆, м.д.): 13.3 (1B, с), 2.1 (1B, д, $J = 153$ Гц), 1.2 (1B, д, $J = 160$ Гц), -3.3 (2B, д, $J = 176$ Гц), -4.1 (6B, д, $J = 153$ Гц), -5.9 (1B, с), -17.2 (д, 2B, $J = 158$ Гц), -18.5 (2B, д, $J = 158$ Гц), -22.6 (1B, д, $J = 176$ Гц), -24.8 (1B, д, $J = 164$ Гц). HRMS (ESI), m/z : рассчитано для C₄H₂₀B₁₈CoI 487.1318 [M⁺]; найдено 487.1346 [M⁺].

Cs[8-Br-8'-I-3,3'-Co(1,2-C₂B₉H₁₀)₂] (Cs[149]). Раствор 0.10 г (0.22 ммоль) [8,8'-μ-I-3,3'-Co(1,2-C₂B₉H₁₀)₂] в 20 мл 1,2-дибромэтана перемешивали при комнатной температуре в течение 24 ч. К раствору добавили 200 мл *n*-гексана и оставили на ночь в холодильнике. Масленистый осадок растворили в 5 мл ацетона и добавили избыток водного раствора CsCl. Выпавший осадок отфильтровали и хроматографировали на силикагеле (MeCN-CH₂Cl₂ 1:5), получив 0.08 г (54 %) продукта. ЯМР ¹H (ацетон-*d*₆, м.д.): 4.45 (2H, с, CH_{карб}), 4.34 (2H, с, CH_{карб}). ЯМР ¹¹B (ацетон-*d*₆, м.д.): 7.4 (1B, с), 2.4 (1B, д, $J = 125$ Гц), 1.7 (1B, д, $J = 120$ Гц), -3.9 (8B, д), -5.6 (1B, с), -17.1 (2B, д, $J = 137$ Гц), -18.0 (2B, д, $J = 135$ Гц), -22.5 (1B, д, $J = 182$ Гц), -24.0 (1B, д, $J = 180$ Гц). HRMS (ESI), m/z : рассчитано для C₄H₂₀B₁₈CoIBr 531.0847 [M⁺]; найдено 531.0868 [M⁺].

[8-Et₃PO-8'-I-3,3'-Co(1,2-C₂B₉H₁₀)₂] (150). К раствору 0.10 г (0.22 ммоль) [8,8'-μ-I-3,3'-Co(1,2-C₂B₉H₁₀)₂] в 20 мл мезитилена добавили 0.15 г (1.12 ммоль)

триэтилфосфин оксида и нагревали при 80°C в течение 2 ч. Реакционную смесь охладили до комнатной температуры и упарили в вакууме. Осадок хроматографировали на силикагеле с дихлорметаном, получив 0.06 г (50 %) оранжевого продукта. ЯМР ^1H (ацетон- d_6 , м.д.): 4.60 (2H, с, $\text{CH}_{\text{карб}}$), 4.36 (2H, с, $\text{CH}_{\text{карб}}$), 2.48 ÷ 2.45 (6H, м, $\text{B-O-P}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$), 1.36 ÷ 1.30 (9H, м, $\text{B-OP}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$). ЯМР ^{13}C (ацетон- d_6 , м.д.): 56.4 ($\text{C}_{\text{карб}}$), 53.6 ($\text{C}_{\text{карб}}$), 16.3, 4.7. ЯМР ^{11}B (ацетон- d_6 , м.д.): 18.8 (1B, с), 2.2 (1B, д, $J = 158$ Гц), -0.9 (1B, д, $J = 153$ Гц), -3.6 (2B, д), -4.1 (4B, д + с), -5.8 (1B, д, $J = 141$ Гц), -7.4 (2B, д, $J = 141$ Гц), -16.4 (2B, д, $J = 158$ Гц), -18.4 (2B, д, $J = 153$ Гц), -22.9 (1B, д, $J = 164$ Гц), -26.7 (1B, д, $J = 147$ Гц). ЯМР ^{31}P (ацетон- d_6 , м.д.): 94.2 (с). ЯМР ^{31}P (CD_2Cl_2 , м.д.): 91.9 (с). MS (EI), m/z : рассчитано для $\text{C}_{10}\text{H}_{35}\text{B}_{18}\text{CoIOP}$ 586.2 [M]; найдено 586.3 [M]. Пригодные для рентгеноструктурного анализа монокристаллы **150** получили перекристаллизацией из дихлорметана. Сингония – моноклинная, пространственная группа симметрии $\text{P2}_1/\text{c}$ (No. 14), параметры элементарной ячейки: $a = 7.0038(2)$ Å, $b = 21.1776(7)$ Å, $c = 17.0264(6)$ Å, $\beta = 98.7330(10)^\circ$, $V = 2496.14(14)$ Å³, $Z = 4$.

[8-Ph₃PO-8'-I-3,3'-Co(1,2-C₂B₉H₁₀)₂] (151). К раствору 0.10 г (0.22 ммоль) [8,8'-μ-I-3,3'-Co(1,2-C₂B₉H₁₀)₂] в 20 мл мезитилена добавили 0.30 г (1.08 ммоль) трифенилфосфин оксида и нагревали до кипения в течение 10 мин. Реакционную смесь охладили и добавили 200 мл *n*-гексана. Выпавшее масло отделили и хроматографировали на силикагеле с дихлорметаном, получив 0.03 г (19 %) оранжевого продукта. ЯМР ^1H (ацетон- d_6 , м.д.): 7.89 ÷ 7.73 (15H, м, $\text{B-O}^+\text{-P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$), 4.52 (2H, с, $\text{CH}_{\text{карб}}$), 4.32 (2H, с, $\text{CH}_{\text{карб}}$). ЯМР ^{11}B (ацетон- d_6 , м.д.): 19.9 (1B, с), 2.3 (1B, д, $J = 146$ Гц), -0.6 (1B, д, $J = 152$ Гц), -3.8 (7B, д + с), -7.4 (2B, д, $J = 147$ Гц), -16.2 (2B, д, $J = 120$ Гц), -18.2 (2B, д, $J = 130$ Гц), -23.0 (1B, д), -26.4 (1B, д). ЯМР ^{31}P (ацетон- d_6 , м.д.): 53.2 (с). MS (EI), m/z : рассчитано для $\text{C}_{22}\text{H}_{35}\text{B}_{18}\text{CoIOP}$ 730.2 [M]; найдено 730.8 [M]. Пригодные для рентгеноструктурного анализа монокристаллы

151 получили перекристаллизацией из смеси дихлорметан-гексан. Сингония – орторомбическая, пространственная группа симметрии $P2_12_12_1$ (No. 19), параметры элементарной ячейки: $a = 8.8339(3) \text{ \AA}$, $b = 16.6204(5) \text{ \AA}$, $c = 22.3821(7) \text{ \AA}$, $V = 3153.7(9) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$.

1-EtOOCCH₂S-1,2-C₂B₁₀H₁₁ (152). К раствору 0.83 г (3.0 ммоль) $(Et_3NH)[1-S-1,2-C_2B_{10}H_{11}]$ в 70 мл этанола добавили 0.35 мл (3.1 ммоль) $BrCH_2COOEt$ и нагревали до кипения в течение 30 ч. Реакционную смесь охладили до комнатной температуры и упарили в вакууме. Остаток хроматографировали на силикагеле с дихлорметаном в качестве элюента, получив 0.52 г (65 %) маслянистого продукта. ЯМР 1H (метанол- d_4 , м.д.): 4.70 (1H, с, $CH_{\text{карб.}}$), 4.23 (2H, к, $J = 7.1 \text{ Гц}$, OCH_2CH_3), 3.84 (2H, с, CH_2S), 2.8 ÷ 1.4 (10 H, м, BH), 1.31 (3H, т, $J = 7.1 \text{ Гц}$, OCH_2CH_3). ЯМР ^{13}C (метанол- d_4 , м.д.): 168.4, 74.1, 67.9, 61.8, 38.1, 12.9. ЯМР ^{11}B (метанол- d_4 , м.д.): -1.7 (1B, д, $J = 150 \text{ Гц}$), -5.1 (1B, д, $J = 149 \text{ Гц}$), -9.4 (4B, д, $J = 145 \text{ Гц}$), -12.3 (4B, д, $J = 166 \text{ Гц}$). ИК (пленка, cm^{-1}): 2596 (ν_{BH}), 1738 ($\nu_{C=O}$).

1-NCCH₂CH₂S-1,2-C₂B₁₀H₁₁ (153). К раствору 3.43 г (12.4 ммоль) $(Et_3NH)[1-S-1,2-C_2B_{10}H_{11}]$ в 200 мл этанола добавили 1.66 мл (20.0 ммоль) $BrCH_2CH_2CN$ и нагревали до кипения в течение 14 часов. Реакционную смесь охладили до комнатной температуры и упарили в вакууме. К остатку добавили 70 мл воды и экстрагировали 70 мл диэтилового эфира. Органический слой отделили и упарили под вакуумом. Остаток хроматографировали силикагеле с CCl_4 в качестве элюента, получив 1.85 г (65 %) продукта желтого цвета. ЯМР 1H ($CDCl_3$, м.д.): 3.81 (1H, с, $CH_{\text{карб.}}$), 3.15 (2H, т, $J = 7.0 \text{ Гц}$, SCH_2), 2.68 (2H, т, $J = 7.0 \text{ Гц}$, CH_2CN), 3.2 ÷ 1.4 (10H, м, BH). ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$, м.д.): 117.0, 73.1, 68.1, 32.1, 18.2. ЯМР ^{11}B ($CDCl_3$, м.д.): -1.6 (1B, д, $J = 150 \text{ Гц}$), -4.7 (1B, д, $J = 150 \text{ Гц}$), -8.6 (2B, д, $J = 146 \text{ Гц}$), -9.9 (2B, д, $J = 172 \text{ Гц}$), -12.4 (4B, д, $J = 169 \text{ Гц}$). ИК (ваз. масло, cm^{-1}): 2600 (ν_{BH}), 2255 (ν_{CN}). MS (EI), m/z : рассчитано для $C_5H_{15}B_{10}NS$ 229.3; найдено 228.4 $[M-H]^+$.

1-EtOOCCH₂CH₂S-1,2-C₂B₁₀H₁₁ (153a). К раствору 1.99 г (7.1 ммоль) (Et₃NH)[1-S-1,2-C₂B₁₀H₁₁] в 150 мл этанола добавили 1.10 мл (8.0 ммоль) BrCH₂CH₂COOEt и нагревали до кипения в течение 20 часов. Реакционную смесь охладили до комнатной температуры и упарили под вакуумом. К остатку прилили 50 мл воды и экстрагировали 2x50 мл диэтилового эфира. Хроматографии на силикагеле с дихлорметаном в качестве элюента дала 1.30 г (74 %) продукта. ЯМР ¹H (CDCl₃, м.д.): 4.12 (2H, к, *J* = 7.0 Гц, OCH₂CH₃), 3.76 (1H, с, CH_{карб}), 3.13 (2H, т, *J* = 7.0 Гц, CH₂), 2.60 (2H, т, *J* = 7.0 Гц, CH₂), 1.24 (3H, т, *J* = 7.0 Гц, OCH₂CH₃), 3.1 ÷ 1.3 (10H, м, BH). ЯМР ¹³C (метанол-*d*₄, м.д.): 171.6, 74.9, 68.5, 60.7, 33.2, 31.7, 13.2. ЯМР ¹¹B (CDCl₃, м.д.): -1.7 (1B, д, *J* = 148 Гц), -5.0 (1B, д, *J* = 147 Гц), -8.8 (2B, д, *J* = 147 Гц), -9.9 (2B, д, *J* = 148 Гц), -12.6 (4B, д, *J* = 164 Гц). ИК (ваз. масло, см⁻¹): 2599 (ν_{BH}), 1733 (ν_{C=O}). MS (EI), *m/z*: рассчитано для C₇H₂₀B₁₀O₂S 276.4; найдено 276.3 [M]⁺.

1-EtOOC(CH₂)₃S-1,2-C₂B₁₀H₁₁ (154). К раствору 1.50 г (5.4 ммоль) (Et₃NH)[1-S-1,2-C₂B₁₀H₁₁] в 50 мл этанола добавили 0.8 мл (5.5 ммоль) Br(CH₂)₃COOEt и нагревали до кипения в течение 20 ч. Реакционную смесь охладили до комнатной температуры и упарили под вакуумом. К остатку добавили 50 мл воды и экстрагировали 2x50 мл диэтилового эфира. Хроматография на силикагеле с хлороформом в качестве элюента дала 0.90 г (57 %) маслообразного продукта. ЯМР ¹H (метанол-*d*₄, м.д.): 4.68 (1H, с, CH_{карб}), 4.16 (2H, к, *J* = 7.1 Гц, OCH₂CH₃), 3.01 (2H, т, *J* = 7.5 Гц, SCH₂), 2.42 (2H, т, *J* = 7.1 Гц, CH₂COOEt), 1.89 (2H, м, *J* = 7.2 Гц, CH₂CH₂CH₂), 1.26 (3H, т, *J* = 7.2 Гц, OCH₂CH₃), 2.9 ÷ 1.4 (10H, м, BH). ЯМР ¹¹B (метанол-*d*₄, м.д.): -2.0 (1B, д), -5.4 (1B, д), -9.2 (2B, д), -9.7 (2B, д), -12.1 (2B, д), -12.5 (2B, д). ИК (ваз. масло, см⁻¹): 2600 (ν_{BH}), 2576 (ν_{BH}), 1731 (ν_{C=O}). MS (EI), *m/z*: рассчитано для C₈H₂₂B₁₀O₂S 290.4; найдено 290.7 [M]⁺.

1-NC(CH₂)₄S-1,2-C₂B₁₀H₁₁ (155). К раствору навеске 2.56 г (9.2 ммоль) (Et₃NH)[1-S-1,2-C₂B₁₀H₁₁] в 130 мл этанола добавили 1.7 мл (14.9 ммоль) Br(CH₂)₄CN и нагревали до кипения в течение 30 ч. Реакционную смесь охладили до комнатной температуры и упарили в вакууме. К остатку добавили 70 мл воды и экстрагировали 2x50 мл диэтилового эфира. Хроматография на силикагеле с хлороформом в качестве элюента дала 1.53 г (64 %) маслянистого желтого продукта. ЯМР ¹H (метанол-*d*₄, м.д.): 4/71 (1H, с, CH_{карб}), 3.03 (2H, т, *J* = 6.7 Гц, SCH₂), 2.49 (2H, т, *J* = 7.6 Гц, CH₂CN), 1.75 (4H, м, SCH₂(CH₂)₂CH₂CN), 3.2÷1.5 (10H, м, BH). ЯМР ¹³C (метанол-*d*₄, м.д.): 119.4, 75.0, 68.4, 35.7, 27.2, 24.0, 15.5. ЯМР ¹¹B (метанол-*d*₄, м.д.): -1.6 (1B, д, *J* = 149 Гц), -4.9 (1B, д, *J* = 149 Гц), -8.7 (2B, д, *J* = 147 Гц), -9.8 (2B, д, *J* = 147 Гц), -12.5 (4B, д, *J* = 160 Гц). ИК (пленка, см⁻¹): 2599 (ν_{BH}), 2575 (ν_{BH}), 2248 (ν_{CN}). MS (EI), *m/z*: рассчитано для C₇H₁₉B₁₀NS 257.4; найдено 257.2 [M]⁺.

1-НООСCH₂S-1,2-C₂B₁₀H₁₁ (156). 0.42 г (1.6 ммоль) **152** в 30 мл ледяной уксусной кислоты перемешивали до полного растворения осадка, добавили 10 мл конц. серной кислоты и 10 мл воды и нагревали до кипения в течение 10 ч. Реакционную смесь охладили до комнатной температуры и вылили в 50 мл холодной воды. Выпавший осадок экстрагировали 2x50 мл гексана. Органический слой упарили под вакуумом, получив 0.31 г (82 %) продукта. ЯМР ¹H (ацетон-*d*₆, м.д.): 4.75 (1H, с, CH_{карб}), 3.91 (2H, с, CH₂), 3.0÷1.4 (10H, м, BH). ЯМР ¹³C (ацетон-*d*₆, м.д.): 169.2, 74.9, 67.8, 38.5. ЯМР ¹¹B (ацетон-*d*₆, м.д.): -1.8 (1B, д, *J* = 150 Гц), -5.2 (1B, д, *J* = 150 Гц), -9.5 (4B, д, *J* = 158 Гц), -12.3 (4B, д, *J* = 160 Гц). ИК (ваз. масло, см⁻¹): 2600 (ν_{BH}), 1721 (ν_{C=O}). MS (EI), *m/z*: рассчитано для C₄H₁₄B₁₀O₂S 234.3; найдено 234.1 [M]⁺.

1-НООСCH₂CH₂S-1,2-C₂B₁₀H₁₁ (157). (а) 0.46 г (2.0 ммоль) **153** в 30 мл ледяной уксусной кислоты перемешивали до полного растворения, добавили 10

мл конц. серной кислоты и 10 мл воды и нагревали до кипения в течение 20 ч. Реакционную смесь охладили до комнатной температуры и вылили в 100 мл холодной воды. Выпавший осадок экстрагировали 50 мл гексана. Органический слой упарили под вакуумом, получив 0.37 г (74 %) продукта. (б) К раствору 1.00 г (4.1 ммоль) **153'** в 70 мл этанола добавили 30 мл конц. HCl и нагревали до кипения в течение 3 часов. Реакционную смесь охладили до комнатной температуры и вылили в 100 мл холодной воды. Выпавший осадок отфильтровали и высушили над P₂O₅, получив 0.56 г (55%) продукта. ЯМР ¹H (CDCl₃, м.д.): 4.71 (1H, с, CH_{карб.}), 3.21 (2H, т, J = 7.1 Гц, SCH₂), 2.70 (2H, т, J = 7.1 Гц, CH₂COOH), 3.0÷1.4 (10H, м, BH). ЯМР ¹³C (DMCO-d₆, м.д.): 173.2, 76.3, 69.8, 34.3, 32.9. ЯМР ¹¹B (CDCl₃, м.д.): -1.9 (1B, д, J = 148 Гц), -5.2 (1B, д, J = 147 Гц), -9.1 (2B, д, J = 143 Гц), -10.0 (2B, д, J = 129 Гц), -12.7 (4B, д, J = 161 Гц). ИК (ваз. масло, см⁻¹): 2600 (ν_{BH}), 1720 (ν_{C=O}). MS (EI), m/z: рассчитано для C₅H₁₆B₁₀O₂S 248.3; найдено 248.4 [M]⁺.

1-HOOC(CH₂)₃S-1,2-C₂B₁₀H₁₁ (158). 0.70 г (2.4 ммоль) **154** в 30 мл ледяной уксусной кислоты перемешивали до полного растворения, добавили 10 мл конц. серной кислоты и 10 мл воды и нагревали до кипения в течение 15 ч. Реакционную смесь охладили до комнатной температуры и вылили в 100 мл холодной воды. Выпавший осадок экстрагировали 2x50 мл гексана. Органический слой упарили под вакуумом, получив 0.53 г (84 %) продукта. ЯМР ¹H (ацетон-d₆, м.д.): 4.81 (1H, с, CH_{карб.}), 3.09 (2H, т, J = 7.6 Гц, SCH₂), 2.44 (2H, т, J = 7.2 Гц, CH₂COOH), 1.89 (2H, м, J = 7.2 Гц, SCH₂CH₂CH₂COOH), 3.9÷1.2 (10H, м, BH). ЯМР ¹³C (ацетон-d₆, м.д.): 183.8, 72.5, 69.8, 37.4, 32.9, 25.0. ЯМР ¹¹B (ацетон-d₆, м.д.): -2.1 (1B, д), -5.5 (1B, д), -9.5 (4B, д), -11.9 (2B, д), -12.5 (2B, д). ИК (ваз. масло, см⁻¹): 2636 (ν_{BH}), 2615 (ν_{BH}), 2573 (ν_{BH}), 1713 (ν_{C=O}). MS (EI), m/z: рассчитано для C₆H₁₈B₁₀O₂S 262.4; найдено 262.6 [M]⁺.

1-HOOC(CH₂)₄S-1,2-C₂B₁₀H₁₁ (159). 1.47 г (5.7 ммоль) **155** в 12 мл ледяной уксусной кислоты перемешивали до полного растворения, добавили 4 мл конц. серной кислоты и 4 мл воды и нагревали до кипения в течение 25 ч. Реакционную смесь охладили до комнатной температуры и вылили в 50 мл холодной воды. Выпавший осадок экстрагировали 2х50 мл гексана. Органический слой упарили в вакууме, получив 1.12 г (71 %) продукта. ЯМР ¹H (CDCl₃, м.д.): 3.72 (1H, с, CH_{карб.}), 2.91 (2H, т, SCH₂), 2.37 (2H, т, CH₂COOH), 1.66 (4H, м, SCH₂(CH₂)₂CH₂COOH), 3.3÷1.3 (10H, м, BH). ЯМР ¹¹B (CDCl₃, м.д.): -1.6 (1B, д, J = 150 Гц), -5.0 (1B, д, J = 150 Гц), -8.8 (2B, д, J = 143 Гц), -9.8 (2B, д, J = 147 Гц), -12.5 (4B, д, J = 161 Гц). ИК (ваз. масло, см⁻¹): 2601 (ν_{BH}), 1710 (ν_{C=O}).

Cs[7-HOOCCH₂S-7,8-C₂B₉H₁₁] (Cs[160]). К раствору 0.26 г (1.1 ммоль) **156** в 30 мл этанола добавили 0.34 г (2.2 ммоль) CsF и нагревали до кипения в течение 16 часов. Реакционную смесь охладили до комнатной температуры, отфильтровали и упарили в вакууме. К остатку добавили 25 мл ацетона, раствор отфильтровали и упарили в вакууме, получив 0.38 г (97 %) продукта. ЯМР ¹H (метанол-*d*₄, м.д.): 3.56 (1H, д, J = 14.2 Гц, SCH₂), 3.36 (1H, д, J = 14.2 Гц, SCH₂), 2.07 (1H, с, CH_{карб.}), 2.4÷0.5 (10H, м, BH), -2.7 (1H, с, BHB); ЯМР ¹¹B (метанол-*d*₄, м.д.): -9.7 (1B, д, J = 123 Гц), -10.5 (1B, д, J = 124 Гц), -14.6 (1B, д, J = 162 Гц), -17.3 (3B, д, J = 143 Гц), -22.1 (1B, д, J = 152 Гц), -33.1 (1B, дд, J = 130 Гц, J = 53 Гц), -37.1 (1B, д, J = 140 Гц). ИК (ваз. масло, см⁻¹): 2512 (ν_{BH}), 1702 (ν_{C=O}). MS, *m/z*: рассчитано для C₄H₁₄B₉CsO₂S 356.4; найдено 133.1 [Cs]⁺, 223.3 [M - Cs]⁻.

Cs[7-NCCH₂CH₂S-7,8-C₂B₉H₁₁]. К раствору 0.30 г (1.3 ммоль) **153** в 30 мл этанола добавили 0.59 г (3.9 ммоль) CsF и нагревали до кипения в течение 2 часов. Реакционную смесь охладили до комнатной температуры, раствор декантировали и упарили под вакуумом. Остаток перекристаллизовали из воды и высушили над P₂O₅, получив 0.29 г (64 %). ЯМР ¹H (метанол-*d*₄, м.д.): 3.10 (1H, м,

SCH_2), 2.85 (1H, м, SCH_2), 2.69 (2H, м, CH_2CN), 1.98 (1H, с, $\text{CH}_{\text{карб.}}$), 2.4÷0.5 (10H, м, BH), -2.7 (1H, с, BHB). ЯМР ^{13}C (метанол- d_4 , м.д.): 118.8, 55.7, 55.1, 32.1, 18.8. ЯМР ^{11}B (метанол- d_4 , м.д.): -9.3 (1B, д, $J = 147$ Гц), -10.6 (1B, д, $J = 147$ Гц), -14.5 (1B, д, $J = 154$ Гц), -16.0 (1B, д, $J = 141$ Гц), -16.8 (1B, д, $J = 113$ Гц), -17.7 (1B, д, $J = 122$ Гц), -20.8 (1B, д, $J = 147$ Гц), -32.2 (1B, дд, $J = 141$ Гц, $J = 58$ Гц), -36.2 (1B, д, $J = 154$ Гц). ИК (ваз. масло, см^{-1}): 2524 (ν_{BH}), 2246 (ν_{CN}). MS, m/z : рассчитано для $\text{C}_5\text{H}_{15}\text{B}_9\text{CsNS}$ 351.4, найдено 133.0 $[\text{Cs}]^+$, 219.0 $[\text{M} - \text{Cs}]^-$.

Cs[7-HOOCCH₂CH₂S-7,8-C₂B₉H₁₁] (Cs[161]). К раствору 0.20 г (0.8 ммоль) **157** в 25 мл этанола добавили 0.24 г (1.6 ммоль) CsF и нагревали до кипения в течение 15 часов. Выпавший осадок отфильтровали, фильтрат упарили при пониженном давлении. К остатку добавили 20 мл ацетона, раствор отфильтровали и упарили в вакууме, получив 0.30 г (97 %) продукта. ЯМР ^1H (метанол- d_4 , м.д.): 3.12 (1H, м, SCH_2), 2.87 (1H, м, SCH_2), 2.72 (2H, м, CH_2COOH), 1.99 (1H, с, $\text{CH}_{\text{карб.}}$), 2.4÷0.5 (10H, м, BH), -2.7 (1H, с, BHB). ЯМР ^{13}C (метанол- d_4 , м.д.): 174.7, 55.7, 52.8, 35.3, 31.4. ЯМР ^{11}B (метанол- d_4 , м.д.): -9.9 (1B, д, $J = 132$ Гц), -10.9 (1B, д, $J = 132$ Гц), -14.8 (1B, д, $J = 159$ Гц), -17.3 (2B, д, $J = 137$ Гц), -17.8 (1B, д, $J = 158$ Гц), -21.8 (1B, д, $J = 159$ Гц), -33.0 (1B, дд, $J = 132$ Гц, $J = 50$ Гц), -36.9 (1B, д, $J = 137$ Гц). ИК (ваз. масло, см^{-1}): 2582 (ν_{BH}), 1709 ($\nu_{\text{C=O}}$). MS, m/z : рассчитано для $\text{C}_5\text{H}_{16}\text{B}_9\text{O}_2\text{S}$ 370.4; найдено 133.0 $[\text{Cs}]^+$, 237.3 $[\text{M} - \text{Cs}]^-$.

Cs[7-HOOC(CH₂)₃S-7,8-C₂B₉H₁₁] (Cs[162]). К раствору 0.23 г (0.9 ммоль) **158** в 40 мл этанола добавили 0.27 г (1.8 ммоль) CsF и нагревали до кипения в течение 15 ч. Реакционную смесь охладили до комнатной температуры, раствор декантировали и упарили в вакууме. К остатку добавили 20 мл ацетона, раствор отфильтровали и упарили под вакуумом, получив 0.31 г (89 %) продукта. ЯМР ^1H (метанол- d_4 , м.д.): 2.91 (1H, м, SCH_2), 2.53 (1H, м, SCH_2), 2.36 (2H, т, CH_2COOH), 1.95 (1H, с, $\text{CH}_{\text{карб.}}$), 1.89 (2H, м, $\text{SCH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{COOH}$), 2.7÷1.2 (10H, м, BH), -2.7

(1H, с, ВНВ). ЯМР ^{11}B (метанол- d_4 , м.д.): -10.0 (1В, д, $J = 127$ Гц), -10.9 (1В, д, $J = 127$ Гц), -14.7 (1В, д, $J = 160$ Гц), -17.6 (3В, д, $J = 132$ Гц), -22.0 (1В, д, $J = 149$ Гц), -33.1 (1В, дд, $J = 126$ Гц, $J = 51$ Гц), -36.9 (1В, д, $J = 140$ Гц). ЯМР ^{13}C (метанол- d_4 , м.д.): 177.3, 52.8, 48.8, 35.8, 33.7, 26.1. ИК (ваз. масло, см^{-1}): 2572 ($\nu_{\text{ВН}}$), 2521 ($\nu_{\text{ВН}}$), 1709 ($\nu_{\text{C=O}}$). MS, m/z : рассчитано для $\text{C}_6\text{H}_{18}\text{B}_9\text{CsO}_2\text{S}$ 384.3; найдено 133.1 $[\text{Cs}]^+$, 251.3 $[\text{M} - \text{Cs}]^-$.

Cs[7-НООС(CH₂)₄S-7,8-C₂B₉H₁₁] (Cs[163]). К раствору 0.16 г (0.6 ммоль) **159** в 30 мл этанола добавили 0.18 г (1.2 ммоль) CsF и нагревали до кипения в течение 25 ч. Реакционную смесь охладил до комнатной температуры, раствор отфильтровали и упарили в вакууме. К остатку добавили 20 мл ацетона, раствор отфильтровали и упарили под вакуумом, получив 0.21 г (88 %) продукта. ЯМР ^1H (метанол- d_4 , м.д.): 2.93 (1H, м, SCH₂), 2.53 (1H, м, SCH₂), 2.34 (2H, т, CH₂COOH), 1.96 (1H, с, CH_{карб.}), 1.69 (4H, м, SCH₂ (CH₂)₂CH₂COOH), 2.8÷1.0 (10H, м, ВН), -2.7 (1H, с, ВНВ). ЯМР ^{13}C (метанол- d_4 , м.д.): 176.1, 56.0, 52.6, 35.8, 33.3, 29.8, 23.8. ЯМР ^{11}B (ацетон- d_6 , м.д.): -9.7 (1В, д, $J = 148$ Гц), -10.4 (1В, д, $J = 148$ Гц), -14.7 (1В, д, $J = 156$ Гц), -16.9 (2В, д, $J = 130$ Гц), -17.6 (1В, д, $J = 112$ Гц), -22.2 (1В, д, $J = 150$ Гц), -32.9 (1В, дд, $J = 134$ Гц, $J = 49$ Гц), -36.6 (1В, д, $J = 140$ Гц). ИК (ваз. масло, см^{-1}): 2530 ($\nu_{\text{ВН}}$), 1705 ($\nu_{\text{C=O}}$). MS, m/z : рассчитано для $\text{C}_7\text{H}_{20}\text{B}_9\text{CsO}_2\text{S}$ 398.5; найдено 133.0 $[\text{Cs}]^+$, 266.3 $[\text{M} - \text{Cs}]^-$.

Общая методика синтеза фталимидов 1-C₆H₄(CO)₂N(CH₂)_nS-1,2-C₂B₁₀H₁₁.
К раствору 0.40 г (1.5 ммоль) (Et₃NH)[1-S-1,2-C₂B₁₀H₁₁] в 50 мл этанола добавили 1.5 ммоль N-(ω-бромалкил)фталимида и нагревали до кипения в течение 20 ч. Реакционную смесь охладил до комнатной температуры и упарили под вакуумом. К остатку добавили 50 мл воды и экстрагировали 2х50 мл диэтилового эфира. Органический слой отделили, промыли водой и упарили под вакуумом.

Продукт очищали с помощью колоночной хроматографии на силикагеле с хлороформом в качестве элюента.

1-C₆H₄(CO)₂NCH₂S-1,2-C₂B₁₀H₁₁ (164). Выход 0.31 г (64 %). ЯМР ¹H (CDCl₃, м.д.): 7.91 (2H, м, C₆H₄), 7.81 (2H, м, C₆H₄), 5.1 (2H, с, CH₂), 3.92 (1H, с, CH_{карб}), 3.0÷1.3 (10H, м, BH). ЯМР ¹³C (CDCl₃, м.д.): 166.5, 134.8, 131.6, 124.0, 72.8, 67.6, 42.4. ЯМР ¹¹B (CDCl₃, м.д.): -1.3 (1B, д, J = 154 Гц), -4.5 (1B, д, J = 140 Гц), -8.6 (2B, д, J = 142 Гц), -9.6 (2B, д, J = 147 Гц), -12.4 (4B, д, J = 167 Гц). ИК (ваз. масло, см⁻¹): 2639 (ν_{BH}), 2611 (ν_{BH}), 2588 (ν_{BH}), 2558 (ν_{BH}), 1738 (ν_{C=O}), 1726 (ν_{C=O}). MS, m/z: рассчитано для C₁₁H₁₇B₁₀NO₂S 335.4; найдено 334.4 [M-H]⁺.

1-C₆H₄(CO)₂NCH₂CH₂S-1,2-C₂B₁₀H₁₁ (165). Выход 0.36 г (68 %). ЯМР ¹H (CDCl₃, м.д.): 7.92 (2H, м, C₆H₄), 7.78 (2H, м, C₆H₄), 4.02 (1H, с, CH_{карб}), 3.96 (2H, т, J = 7ю1 Гц, CH₂N), 3.25 (2H, т, J = 7.1 Гц, SCH₂), 3.0÷1.2 (10H, м, BH). ЯМР ¹³C (CDCl₃, м.д.): 168.0, 134.4, 131.7, 123.6, 74.1, 67.2, 36.7, 35.3. ЯМР ¹¹B (CDCl₃, м.д.): -1.4 (1B, д, J = 155 Гц), -4.8 (1B, д, J = 159 Гц), -8.9 (4B, д, J = 147 Гц), -12.4 (4B, д, J = 163 Гц). ИК (ваз. масло, см⁻¹): 2656 (ν_{BH}), 2605 (ν_{BH}), 2566 (ν_{BH}), 1770 (ν_{C=O}), 1721 (ν_{C=O}), 1708 (ν_{C=O}). MS, m/z: рассчитано для C₁₂H₁₉B₁₀NO₂S 349.4; найдено 349.3 [M]⁺.

1-C₆H₄(CO)₂NCH₂CH₂CH₂S-1,2-C₂B₁₀H₁₁ (166). Выход 0.50 г (91 %). ЯМР ¹H (CDCl₃, м.д.): 7.76 (4H, м, C₆H₄), 3.98 (1H, с, CH_{карб}), 3.78 (2H, т, CH₂N), 2.97 (2H, т, SCH₂), 1.99 (2H, м, SCH₂CH₂CH₂N), 3.0÷1.3 (10H, м, BH). ЯМР ¹³C (CDCl₃, м.д.): 168.3, 134.2, 131.9, 123.4, 74.5, 68.1, 36.5, 34.4, 27.5. ЯМР ¹¹B (CDCl₃, м.д.): -1.5 (1B, д, J = 165 Гц), -5.1 (1B, д, J = 153 Гц), -8.8 (2B, д, J = 144 Гц), -9.8 (2B, д, J = 152 Гц), -12.6 (4B, д, J = 165 Гц). ИК (ваз. масло, см⁻¹): 2603 (ν_{BH}), 2574 (ν_{BH}), 1708 (ν_{C=O}). MS, m/z: рассчитано для C₁₃H₂₁B₁₀NO₂S 363.5; найдено 363.1 [M]⁺.

Общая методика синтеза аминов [7-NH₃(CH₂)_nS-7,8-C₂B₉H₁₁]. К раствору 0.6 ммольа фталимида в 30 мл этанола добавили 0.60 г (12.0 ммоль) моногидрата

гидразина и нагревали до кипения в течение 30 мин. Реакционную смесь охладили до комнатной температуры, отфильтровали и упарили в вакууме.

[7-NH₃(CH₂)₂S-7,8-C₂B₉H₁₁] (167). Выход 0.12 г (97 %). ЯМР ¹H (ацетон-*d*₆, м.д.): 3.25 (1H, м, SCH₂CH₂NH₃), 3.21 (1H, м, SCH₂CH₂NH₃), 3.09 (1H, м, SCH₂CH₂NH₃), 2.75 (1H, м, SCH₂CH₂NH₃), 1.99 (1H, с, CH_{карб}), 2.4 ÷ -0.3 (9H, м, BH), -2.7 (1H, с, BHB). ЯМР ¹³C (ацетон-*d*₆, м.д.): 55.4, 52.9, 41.6, 38.2. ЯМР ¹¹B (ацетон-*d*₆, м.д.): -9.6 (1B, д, *J* = 137 Гц), -11.0 (1B, д, *J* = 139 Гц), -14.8 (1B, д, *J* = 157 Гц), -16.4 (1B, д, *J* = 141 Гц), -18.0 (2B, д, *J* = 151 Гц), -21.6 (1B, д, *J* = 156 Гц), -32.7 (1B, дд, *J* = 146 Гц, *J* = 57 Гц), -36.5 (1B, д, *J* = 137 Гц). ИК (ваз. масло, см⁻¹): 3393 (ν_{NH}), 3389 (ν_{NH}), 3387 (ν_{NH}), 3277 (ν_{NH}), 3153 (ν_{NH}), 2523 (ν_{BH}). MS, *m/z*: рассчитано для C₄H₁₈B₉NS 208.6; найдено 208.2 [M]⁺. Вычислено для C₄H₁₈B₉NS•1.4N₂H₄: B, 38.24; C, 18.88; H, 9.37; N, 20.33. Найдено: B, 38.25; C, 18.72; H, 9.33; N, 20.43.

(Me₃NH)[7-NH₂CH₂CH₂S-7,8-C₂B₉H₁₁] (167a). К раствору 0.21 г (1.0 ммоль) **167** в 10 мл воды добавили раствор 1.00 г (10.0 ммоль) Me₃NHCl в 5 мл воды. Выпавший осадок отфильтровали, промыли водой и высушили над P₂O₅, получив 0.29 г (95 %) продукта. ЯМР ¹H (метанол-*d*₄, м.д.): 3.21 (1H, м, SCH₂CH₂NH₂), 3.13 (1H, м, SCH₂CH₂NH₂), 3.06 (1H, м, SCH₂CH₂NH₂), 2.72 (1H, м, SCH₂CH₂NH₂), 2.40 (9H, с, Me₃NH⁺), 2.00 (1H, с, CH_{карб}), 2.2 ÷ -0.4 (9H, м, BH), -2.8 (1H, с, BHB). ЯМР ¹¹B (метанол-*d*₄, м.д.): -9.9 (1B, д, *J* = 142 Гц), 11.5 (1B, д, *J* = 149 Гц), -14.8 (1B, д, *J* = 157 Гц), -16.3 (1B, д, *J* = 151 Гц), -17.5 (1B, д, *J* = 138 Гц), -18.4 (1B, д, *J* = 151 Гц), -21.2 (1B, д, *J* = 154 Гц), -32.6 (1B, д, *J* = 136 Гц), -36.7 (1B, д, *J* = 142 Гц).

[7-NH₃CH₂CH₂CH₂S-7,8-C₂B₉H₁₁] (168). Выход 0.13 г (97 %). ЯМР ¹H (ацетон-*d*₆, м.д.): 3.03 (2H, т, SCH₂CH₂CH₂NH₃), 2.96 (1H, м, SCH₂CH₂CH₂NH₃), 2.61 (1H, м, SCH₂CH₂CH₂NH₃), 2.06 (1H, м, SCH₂CH₂CH₂NH₃), 2.01 (1H, с, CH_{карб}), 1.91 (1H, с, SCH₂CH₂CH₂NH₃), 2.5 ÷ -0.5 (9H, м, BH), -2.7 (1H, с, BHB). ЯМР ¹³C (ацетон-*d*₆, м.д.): 55.5, 52.6, 40.8, 33.0, 27.7. ЯМР ¹¹B (ацетон-*d*₆, м.д.): -9.7 (1B, д, *J* = 136 Гц),

10.6 (1В, д, $J = 136$ Гц), -14.8 (1В, д, $J = 161$ Гц), -17.2 (3В, д, $J = 139$ Гц), -21.9 (1В, д, $J = 146$ Гц), -32.8 (1В, дд, $J = 133$ Гц, $J = 46$ Гц), -36.5 (1В, д, $J = 140$ Гц). ИК (ваз. масло, см^{-1}): 3359 (ν_{NH}), 3349 (ν_{NH}), 3330 (ν_{NH}), 3329 (ν_{NH}), 2577 (ν_{BH}), 2550 (ν_{BH}), 2537 (ν_{BH}), 2497 (ν_{BH}), 2475 (ν_{BH}). MS, m/z : рассчитано для $\text{C}_5\text{H}_{20}\text{B}_9\text{NS}$ 222.6; найдено 222.2 $[\text{M}]^+$. Вычислено для $\text{C}_5\text{H}_{20}\text{B}_9\text{NS} \cdot 1.2\text{N}_2\text{H}_4$: В, 37.13; С, 22.92; Н, 9.56; N, 18.18. Найдено: В, 37.18; С, 22.78; Н, 9.64; N, 18.24. Бесцветные пластинчатые кристаллы **168**·1.5 N_2H_4 были получены при упаривании реакционной смеси. Сингония – триклинная, пространственная группа симметрии $P-1$ (No. 2), параметры элементарной ячейки: $a = 8.437(1)$ Å, $b = 9.536(2)$ Å, $c = 10.671(2)$ Å, $\alpha = 91.896(3)^\circ$, $\beta = 105.717(3)^\circ$, $\gamma = 107.104(3)^\circ$, $V = 784.0(2)$ Å³, $Z = 2$.

(Me₃NH)[7-NH₂CH₂CH₂CH₂S-7,8-C₂B₉H₁₁] (168a). К раствору 0.23 г (1.0 ммоль) **168** в 30 мл воды добавили раствор 1.00 г (10.0 ммоль) Me₃NHCl в 10 мл воды. Выпавший осадок отфильтровали, промыли водой и высушили над P₂O₅, получив 0.27 г (97 %) продукта. ЯМР ¹H (метанол-*d*₄, м.д.): 3.03 (2H, т, SCH₂CH₂CH₂NH₂), 2.98 (1H, м, SCH₂CH₂CH₂NH₂), 2.61 (1H, м, SCH₂CH₂CH₂NH₂), 2.33 (9H, с, Me₃NH⁺), 2.02 (1H, м, SCH₂CH₂CH₂NH₂), 1.98 (1H, с, CH_{карб}), 1.92 (1H, м, SCH₂CH₂CH₂NH₂), 2.5 ÷ -0.5 (9H, м, BH), -2.8 (1H, с, BHB). ЯМР ¹¹B (метанол-*d*₄, м.д.): -10.2 (1В, д, $J = 135$ Гц), -11.2 (1В, д, $J = 134$ Гц), -14.8 (1В, д, $J = 158$ Гц), -17.1 (2В, д, $J = 151$ Гц), -17.7 (1В, д, $J = 138$ Гц), -21.7 (1В, д, $J = 151$ Гц), -32.8 (1В, д, $J = 130$ Гц), -36.7 (1В, д, $J = 142$ Гц).

1-(2-OC₅H₉)OCH₂CH₂S-1,2-C₂B₁₀H₁₁ (169). К раствору 1.50 г (5.4 ммоль) (Et₃NH)[1-S-1,2-C₂B₁₀H₁₁] в 50 мл этанола добавили 1.13 г (5.4 ммоль) 2-(2-бромэтокси)-тетрагидропирана и нагревали до кипения в течение 30 часов. Реакционную смесь охладили до комнатной температуры и упарили под вакуумом. К остатку добавили 50 мл воды и экстрагировали 2x50 мл диэтилового эфира. Органический слой отделили, промыли водой, высушили над Na₂SO₄ и

упарили в вакууме. Продукт очищали колоночной хроматографией на силикагеле с хлороформом в качестве элюента, получив 1.12 г (68 %) маслянистого продукта. ЯМР ^1H (CDCl_3 , м.д.): 4.61 (1H, т, $\text{OCH}(\text{O})\text{CH}_2$), 3.91 (1H, м, $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 3.88 (1H, м, CH_2O), 3.81 (1H, с, $\text{CH}_{\text{карб}}$), 3.61 (1H, м, $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 3.53 (1H, м, CH_2O), 3.17 (2H, т, SCH_2), 1.81 (1H, м, CHCH_2CH_2), 1.74 (4H, м, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 1.70 (1H, м, CHCH_2CH_2), 3.0÷1.4 (10H, м, BH). ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , м.д.): 98.5, 68.3, 65.5, 62.3, 60.6, 39.9, 37.3, 30.3, 25.3. ЯМР ^{11}B (CDCl_3 , м.д.): -1.6 (1B, д, $J = 149$ Гц), -5.0 (1B, д, $J = 154$ Гц), -8.8 (2B, д, $J = 142$ Гц), -9.7 (2B, д, $J = 138$ Гц), -12.5 (4B, д, $J = 163$ Гц). MS, m/z : рассчитано для $\text{C}_9\text{H}_{24}\text{B}_{10}\text{O}_2\text{S}$ 304.4; найдено 304.3 $[\text{M}]^+$.

1-НОСН₂СН₂S-1,2-С₂В₁₀Н₁₁ (170). К раствору 0.90 г (2.9 ммоль) **169** в 30 мл метанола добавили 1.12 г (5.9 ммоль) *пара*-толуолсульфоновой кислоты и перемешивали в течение часа при комнатной температуре. Растворитель отогнали под вакуумом, остаток обработали 50 мл хлороформа и 50 мл воды. Органический слой отделили и упарили под вакуумом. Продукт очищали хроматографией на силикагеле с хлороформом в качестве элюента, получив 0.56 г (88 %) желтого масла. ЯМР ^1H (ацетон- d_6 , м.д.): 4.81 (1H, с, $\text{CH}_{\text{карб}}$), 3.77 (2H, т, $J = 7.1$ Гц, CH_2O), 3.18 (2H, т, $J = 7.1$ Гц, SCH_2), 3.0÷1.4 (10H, м, BH). ЯМР ^{13}C (ацетон- d_6 , м.д.): 75.7, 68.7, 60.0, 39.9. ЯМР ^{11}B (ацетон- d_6 , м.д.): -2.1 (1B, д, $J = 151$ Гц), -5.6 (1B, д, $J = 147$ Гц), -9.4 (4B, д, $J = 156$ Гц), -12.0 (2B, д, $J = 161$ Гц), -12.5 (2B, д, $J = 163$ Гц). MS, m/z : рассчитано для $\text{C}_4\text{H}_{16}\text{B}_{10}\text{OS}$ 220.3; найдено 220.1 $[\text{M}]^+$.

1-ClCH₂CH₂CH₂S-1,2-С₂В₁₀Н₁₁ (171). К раствору 2.00 г (7.2 ммоль) $(\text{Et}_3\text{NH})[1\text{-S-1,2-С}_2\text{В}_{10}\text{Н}_{11}]$ в 50 мл этанола добавили 1.14 г (7.2 ммоль) $\text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ и нагревали до кипения в течение 30 ч. Реакционную смесь охладили до комнатной температуры и упарили под вакуумом. Остаток обработали 50 мл диэтилового эфира и 50 мл воды. Органический слой отделили, высушили над Na_2SO_4 и упарили под вакуумом. Продукт очищали хроматографией на силикагеле с

дихлорметаном в качестве элюента, получив 1.36 г (75 %) бесцветного масла. ЯМР ^1H (CDCl_3 , м.д.): 3.77 (1H, с, $\text{CH}_{\text{карб}}$), 3.62 (2H, т, CH_2Cl), 3.11 (2H, т, SCH_2), 2.08 (2H, м, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 2.9÷1.3 (10H, м, BH). ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , м.д.): 74.3, 68.2, 42.7, 34.1, 31.1. ЯМР ^{11}B (CDCl_3 , м.д.): -1.5 (1B, д, $J = 149$ Гц), -4.9 (1B, д, $J = 142$ Гц), -8.7 (2B, д, $J = 149$ Гц), -9.8 (2B, д, $J = 153$ Гц), -12.5 (4B, д, $J = 165$ Гц). MS, m/z : рассчитано для $\text{C}_5\text{H}_{17}\text{B}_{10}\text{ClS}$ 252.8; найдено 252.1 $[\text{M}]^+$.

1-ICH₂CH₂CH₂S-1,2-C₂B₁₀H₁₁ (172). К раствору 1.20 г (4.8 ммоль) **171** в 40 мл ацетона добавили 8.92 г (48.0 ммоль) иодида натрия и нагревали до кипения в течение 40 ч. Реакционную смесь охладили до комнатной температуры, отфильтровали и упарили под вакуумом, получив 1.58 г (96 %) желтого масла. ЯМР ^1H (CDCl_3 , м.д.): 3.77 (1H, с, $\text{CH}_{\text{карб}}$), 3.23 (2H, т, CH_2I), 3.05 (2H, т, SCH_2), 2.09 (2H, м, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 2.8÷1.3 (10H, м, BH). ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , м.д.): 74.3, 68.2, 37.6, 31.5, 23.4. ЯМР ^{11}B (CDCl_3 , м.д.): -1.6 (1B, д, $J = 146$ Гц), -4.9 (1B, д, $J = 153$ Гц), -8.7 (2B, д, $J = 164$ Гц), -9.8 (2B, д, $J = 168$ Гц), -12.6 (4B, д, $J = 168$ Гц). MS, m/z : рассчитано для $\text{C}_5\text{H}_{17}\text{B}_{10}\text{IS}$ 244.3; найдено 244.1 $[\text{M}]^+$.

1-N₃CH₂CH₂S-1,2-C₂B₁₀H₁₁ (173). Смесь 0.36 г (1.6 ммоль) **170**, 0.13 г (1.9 ммоль) азидата натрия и 0.9 г (3.4 ммоль) трифенилфосфина в 8 мл смеси CCl_4 -ДМФА (4:1) нагревали до кипения в течение 5 ч. Реакционную смесь охладили до комнатной температуры, добавили 5 мл воды и перемешивали в течение 10 мин, после чего разбавили 20 мл диэтилового эфира и промыли водой. Органическую фракцию отделили и упарили под вакуумом. Продукт очищали хроматографией на силикагеле с этилацетатом в качестве элюента, получив 0.23 г (58 %) бесцветного масла. ЯМР ^1H (ацетон- d_6 , м.д.): 4.86 (1H, с, $\text{CH}_{\text{карб}}$), 3.84 (2H, т, $J = 7.1$ Гц, CH_2N_3), 3.42 (2H, т, $J = 7.1$ Гц, SCH_2), 3.1÷1.3 (10H, м, BH). ЯМР ^{13}C (ацетон- d_6 , м.д.): 75.0, 68.4, 50.1, 37.9. ЯМР ^{11}B (ацетон- d_6 , м.д.): -1.9 (1B, д, $J = 151$ Гц), -5.3 (1B, д, $J =$

149 Гц), -9.5 (4В, д, $J = 159$ Гц), -12.3 (4В, д, $J = 158$ Гц). ИК (пленка, см^{-1}): 2601 (ν_{BH}), 2107 (ν_{N_3}). MS, m/z : рассчитано для $\text{C}_4\text{H}_{15}\text{B}_{10}\text{N}_3\text{S}$ 245.3; найдено 245.2 $[\text{M}]^+$.

1-N₃CH₂CH₂CH₂S-1,2-C₂B₁₀H₁₁ (174). К раствору 0.65 г (1.9 ммоль) **172** в 30 мл ацетона добавили 0.73 г (11.3 ммоль) азидата натрия и нагревали до кипения в течение 20 ч. Реакционную смесь охладили до комнатной температуры, отфильтровали и упарили в вакууме. Остаток обработали 50 мл воды и 50 мл диэтилового эфира. Органический слой отделили и упарили под вакуумом, получив 0.42 г (87 %) бесцветного масла. ЯМР ^1H (ацетон- d_6 , м.д.): 4.83 (1H, с, $\text{CH}_{\text{карб}}$), 3.51 (2H, т, CH_2N_3), 3.13 (2H, т, SCH_2), 1.92 (2H, м, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 2.9÷1.4 (10H, м, BH). ЯМР ^{13}C (ацетон- d_6 , м.д.): 74.4, 68.3, 49.7, 34.2, 27.9. ЯМР ^{11}B (ацетон- d_6 , м.д.): -2.0 (1В, д, $J = 149$ Гц), -5.4 (1В, д, $J = 145$ Гц), -9.4 (4В, д, $J = 140$ Гц), -12.4 (4В, д, $J = 159$ Гц). ИК (пленка, см^{-1}): 2597 (ν_{BH}), 2101 (ν_{N_3}). MS, m/z : рассчитано для $\text{C}_5\text{H}_{17}\text{B}_{10}\text{N}_3\text{S}$ 259.1; найдено 258.9 $[\text{M}]^+$.

Общая методика получения азидов (NH₄)[7-N₃(CH₂)_nS-7,8-C₂B₉H₁₁]. Смесь 0.6 ммоль карборана и 0.08 г (1.3 ммоль) формиата аммония в 7 мл метанола нагревали до кипения в течение 5 ч. Реакционную смесь охладили до комнатной температуры, отфильтровали и упарили под вакуумом. Остаток обработали 10 мл воды и 10 мл дихлорметана, органический слой отделили и упарили под вакуумом.

(NH₄)[7-N₃CH₂CH₂S-7,8-C₂B₉H₁₁] ((NH₄)[175]). Выход 0.06 г (43 %). ЯМР ^1H (ацетон- d_6 , м.д.): 3.63 (1H, м, $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{N}_3$), 3.45 (1H, м, $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{N}_3$), 3.11 (1H, м, $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{N}_3$), 2.93 (1H, м, $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{N}_3$), 2.00 (1H, с, $\text{CH}_{\text{карб}}$), 2.4 ÷ -0.5 (9H, м, BH), -2.7 (1H, с, BHB). ЯМР ^{11}B (ацетон- d_6 , м.д.): -12.4 (2В, д, $J = 135$ Гц), -14.8 (1В, д, $J = 161$ Гц), -16.9 (3В, д, $J = 149$ Гц), -21.7 (1В, д, $J = 148$ Гц), -32.6 (1В, дд, $J = 142$ Гц, $J = 55$ Гц), -36.3 (1В, д, $J = 140$ Гц). ИК (пленка, см^{-1}): 2533 (ν_{BH}), 2102 (ν_{N_3}).

Вычислено для $C_4H_{19}B_9N_4S$: B, 38.52; C, 19.02; H, 7.58; N, 22.18. Найдено: B, 38.57; C, 18.94; H, 7.63; N, 22.25.

$(NH_4)[7-N_3CH_2CH_2CH_2S-7,8-C_2B_9H_{11}]$ $((NH_4)[176])$. Выход 0.07 г (47 %). ЯМР 1H (ацетон- d_6 , м.д.): 3.48 (2H, т, CH_2N_3), 2.98 (1H, м, SCH_2), 2.68 (1H, м, SCH_2), 1.98 (1H, с, $CH_{карб}$), 1.94 (1H, м, $CH_2CH_2CH_2$), 1.83 (1H, м, $CH_2CH_2CH_2$), $2.4 \div -0.4$ (9H, м, BH), -2.7 (1H, с, BHB). ЯМР ^{11}B (ацетон- d_6 , м.д.): -9.5 (1B, д, $J = 135$ Гц), -10.7 (1B, д, $J = 137$ Гц), -14.8 (1B, д, $J = 158$ Гц), -17.2 (3B, д, $J = 151$ Гц), -22.0 (1B, д, $J = 149$ Гц), -32.8 (1B, дд, $J = 149, J = 57$ Гц), -36.6 (1B, д, $J = 149$ Гц). ИК (пленка, cm^{-1}): 2535 (ν_{BH}), 2101 (ν_{N_3}). Вычислено для $C_5H_{21}B_9N_4S$: B, 36.49; C, 22.53; H, 7.94; N, 21.02. Найдено: B, 36.58; C, 22.38; H, 7.99; N, 21.12.

Общая методика синтеза прекурсоров аминокислот $1-(EtOOC)_2(AcNH)C(CH_2)_nS-1,2-C_2B_{10}H_{11}$. К раствору 1.74 г (6.3 ммоль) $(Et_3NH)[1-S-1,2-C_2B_{10}H_{11}]$ в 50 мл этанола добавили 6.3 ммоль диэтилового эфира ацетамид(ω -бромалкил)малоната и нагревали до кипения в течение 15 часов. Реакционную смесь охладили до комнатной температуры и упарили под вакуумом, остаток обработали 30 мл воды и 30 мл диэтилового эфира. Органическую фракцию промыли водой, высушили над Na_2SO_4 и упарили под вакуумом. Продукт очищали хроматографией на силикагеле с дихлорметаном в качестве элюента.

$1-(EtOOC)_2(AcNH)C(CH_2)_4S-1,2-C_2B_{10}H_{11}$ (177). Выход 1.90 г (68 %). ЯМР 1H (метанол- d_4 , м.д.): 4.69 (1H, с, $CH_{карб}$), 4.23 (4H, к, OCH_2CH_3), 2.97 (2H, т, $(CH_2)_3CH_2S$), 2.25 (2H, т, $CH_2(CH_2)_3S$), 2.02 (3H, с, $C(O)CH_3$), 1.62 (2H, м, $(CH_2)_2CH_2CH_2S$), 1.29 (2H, м, $CH_2CH_2(CH_2)_2S$), 1.26 (6H, т, OCH_2CH_3), $2.8 \div 1.4$ (10H, м, BH). ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$, м.д.): 169.2, 167.9, 74.8, 68.2, 62.7, 36.7, 31.4, 27.7, 23.1, 22.6, 14.0. ЯМР ^{11}B (метанол- d_4 , м.д.): -2.0 (1B, д, $J = 149$ Гц), -5.4 (1B, д, $J = 156$ Гц), -9.4 (4B, д, $J = 148$ Гц), -12.5 (4B, д, $J = 149$ Гц). ИК (ваз. масло, cm^{-1}): 3259 (ν_{NH}), 2596 (ν_{BH}), 1740 ($\nu_{C=O}$), 1647 ($\nu_{C=O}$). MS, m/z : рассчитано для $C_{15}H_{31}B_{10}NO_5S$

447.6, найдено 448.0 $[M+H]^+$. Вычислено для $C_{15}H_{31}B_{10}NO_5S$: В, 24.15; С, 40.25; Н, 7.43; N, 3.13. Найдено: В, 24.24; С, 40.58; Н, 7.07; N, 3.18.

1-(EtOOC)₂(AcNH)C(CH₂)₅S-1,2-C₂B₁₀H₁₁ (178). Выход 1.85 г (80 %). ЯМР 1H ($CDCl_3$, м.д.): 6.78 (1H, с, NH), 4.26 (4H, к, OCH_2CH_3), 3.75 (1H, с, $CH_{\text{карб}}$), 2.89 (2H, т, $(CH_2)_4CH_2S$), 2.32 (2H, т, $CH_2CH_2(CH_2)_3S$), 2.06 (3H, с, $C(O)CH_3$), 1.56 (2H, м, $(CH_2)_3CH_2CH_2S$), 1.38 (2H, м, $CH_2CH_2(CH_2)_3S$), 1.27 (6H, т, OCH_2CH_3), 1.13 (2H, м, $(CH_2)_2CH_2(CH_2)_2$), 2.9÷1.2 (10H, м, BH). ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$, м.д.): 169.0, 168.1, 75.0, 68.3, 66.4, 62.6, 37.0, 31.8, 28.2, 27.9, 23.1, 14.2, 14.0. ЯМР ^{11}B ($CDCl_3$, м.д.): -1.8 (1B, д, $J = 148$ Гц), -5.3 (1B, д, $J = 140$ Гц), -8.9 (2B, д, $J = 142$ Гц), -9.9 (2B, д, $J = 140$ Гц), -12.6 (4B, д, $J = 153$ Гц). ИК (ваз. масло, cm^{-1}): 3412 (ν_{NH}), 3383 (ν_{NH}), 3309 (ν_{NH}), 2596 (ν_{BH}), 2576 (ν_{BH}), 2559 (ν_{BH}), 1739 ($\nu_{C=O}$), 1671 ($\nu_{C=O}$). MS, m/z : рассчитано для $C_{16}H_{35}B_{10}NO_5S$ 461.6, найдено 462.3 $[M]^+$. Вычислено для $C_{16}H_{35}B_{10}NO_5S$: В, 23.42; С, 41.63; Н, 7.64; N, 3.03. Найдено: В, 23.44; С, 41.78; Н, 7.83; N, 3.18.

1-(EtOOC)₂(AcNH)C(CH₂)₆S-1,2-C₂B₁₀H₁₁ (179). Выход 1.57 г (50 %). ЯМР 1H ($CDCl_3$, м.д.): 6.81 (1H, с, NH), 4.25 (4H, к, OCH_2CH_3), 3.76 (1H, с, $CH_{\text{карб}}$), 2.89 (2H, т, $(CH_2)_5CH_2S$), 2.30 (2H, т, $CH_2CH_2(CH_2)_4S$), 2.03 (3H, с, $C(O)CH_3$), 1.55 (2H, м, $(CH_2)_4CH_2CH_2S$), 1.41 (2H, м, $CH_2CH_2(CH_2)_4S$), 1.28 (6H, т, OCH_2CH_3), 1.11 (4H, м, $(CH_2)_2CH_2CH_2(CH_2)_2S$), 2.9÷1.0 (10H, м, BH). ЯМР ^{11}B ($CDCl_3$, м.д.): -1.7 (1B, д, $J = 149$ Гц), -5.2 (1B, д, $J = 147$ Гц), -8.9 (2B, д, $J = 147$ Гц), -9.8 (2B, д, $J = 142$ Гц), -12.6 (4B, д, $J = 155$ Гц). ИК (ваз. масло, cm^{-1}): 3400 (ν_{NH}), 2598 (ν_{BH}), 2574 (ν_{BH}), 2527 (ν_{BH}), 1737 ($\nu_{C=O}$), 1663 ($\nu_{C=O}$). MS, m/z : рассчитано для $C_{17}H_{37}B_{10}NO_5S$ 475.6, найдено 474.2 $[M-H]^+$. Вычислено для $C_{17}H_{37}B_{10}NO_5S$: В, 22.73; С, 42.93; Н, 7.84; N, 2.94. Найдено: В, 22.92; С, 43.04; Н, 7.92; N, 3.01.

Общая методика синтеза аминокислот 1-НООС(NH₂)CH(CH₂)_nS-1,2-C₂B₁₀H₁₁•HCl. К раствору 4.0 ммоль 1-(EtOOC)₂(AcNH)C(CH₂)_nS-1,2-C₂B₁₀H₁₁ в 20 мл ледяной уксусной кислоты и 5 мл воды добавили 20 мл конц. соляной кислоты

и нагревали до кипения в течение 15 ч. Реакционную смесь охладили до комнатной температуры и упарили под вакуумом.

1-НООС(NH₂)CH(CH₂)₄S-1,2-C₂B₁₀H₁₁•HCl (180). Выход 1.19 г (97 %). ЯМР ¹H (метанол-*d*₄, м.д.): 4.71 (1H, с, CH_{капб}), 3.83 (1H, т, CH(CH₂)₄S), 3.01 (2H, т, (CH₂)₃CH₂S), 1.91 (2H, м, CHCH₂(CH₂)₃S), 1.67 (2H, м, CH(CH₂)₂CH₂CH₂S), 1.57 (2H, м, CHCH₂CH₂(CH₂)₂S), 3.0÷1.4 (10H, м, BH). ЯМР ¹³C (метанол-*d*₄, м.д.): 172.2, 76.5, 69.7, 53.9, 37.6, 30.9, 29.0, 24.9. ЯМР ¹¹B (метанол-*d*₄, м.д.): -2.1 (1B, д, *J* = 147 Гц), -5.4 (1B, д, *J* = 135 Гц), -9.4 (4B, д, *J* = 141 Гц), -12.5 (4B, д, *J* = 152 Гц). ИК (ваз. масло, см⁻¹): 3403 (ν_{NH}), 3344 (ν_{NH}), 2602 (ν_{BH}), 2587 (ν_{BH}), 2571 (ν_{BH}), 1752 (ν_{C=O}). MS, *m/z*: рассчитано для C₈H₂₃B₁₀NO₂S 305.4, найдено 304.1 [M-H]⁺.

1-НООС(NH₂)CH(CH₂)₅S-1,2-C₂B₁₀H₁₁•HCl (181). Выход 1.20 г (95 %). ЯМР ¹H (метанол-*d*₄, м.д.): 4.69 (1H, с, CH_{капб}), 3.97 (1H, т, CH(CH₂)₅S), 3.02 (2H, т, CH(CH₂)₄CH₂S), 1.93 (2H, м, CHCH₂(CH₂)₄S), 1.67 (2H, м, CH(CH₂)₃CH₂CH₂S), 1.50 (4H, м, CHCH₂(CH₂)₂(CH₂)₂S), 3.0÷1.4 (10H, м, BH). ЯМР ¹³C (метанол-*d*₄, м.д.): 169.2, 75.3, 68.5, 52.4, 36.5, 29.8, 29.4, 27.7, 24.0. ЯМР ¹¹B (метанол-*d*₄, м.д.): -2.1 (1B, д, *J* = 148 Гц), -5.4 (1B, д, *J* = 132 Гц), -9.3 (4B, д, *J* = 140 Гц), -12.4 (4B, д, *J* = 151 Гц). ИК (ваз. масло, см⁻¹): 3483 (ν_{NH}), 2600 (ν_{BH}), 2577 (ν_{BH}), 1733 (ν_{C=O}). MS, *m/z*: рассчитано для C₉H₂₅B₁₀NO₂S 319.5, найдено 318.4 [M - H]⁺.

1-НООС(NH₂)CH(CH₂)₆S-1,2-C₂B₁₀H₁₁•HCl (182). Выход 0.93 г (73 %). ЯМР ¹H (метанол-*d*₄, м.д.): 4.67 (1H, с, CH_{капб}), 3.95 (1H, т, CH(CH₂)₆S), 2.97 (2H, т, CH(CH₂)₅CH₂S), 1.91 (2H, м, CHCH₂(CH₂)₅S), 1.62 (2H, м, CH(CH₂)₄CH₂CH₂S), 1.41 (6H, м, CHCH₂(CH₂)₃(CH₂)₂S), 3.0÷1.3 (10H, в, BH). ЯМР ¹³C (метанол-*d*₄, м.д.): 170.5, 75.3, 68.6, 52.4, 36.6, 30.0, 28.2, 27.9, 27.8, 24.3. ЯМР ¹¹B (метанол-*d*₄, м.д.): -2.1 (1B, д, *J* = 149 Гц), -5.5 (1B, д, *J* = 148 Гц), -9.3 (4B, д, *J* = 147 Гц), -12.5 (4B, д, *J* = 149 Гц). ИК (ваз. масло, см⁻¹): 3392 (ν_{NH}), 3212 (ν_{NH}), 2599 (ν_{BH}), 2576 (ν_{BH}), 1736

($\nu_{C=O}$). HRMS (ESI), m/z : рассчитано для $C_{10}H_{27}B_{10}NO_2S$ 333.2662, найдено 333.2659 $[M]^+$.

Общая методика синтеза аминокислот $Cs[7-HOOC(NH_2)CH(CH_2)_nS-7,8-C_2B_9H_{11}]$. К раствору 5.5 ммоль $1-HOOC(NH_2)CH(CH_2)_nS-1,2-C_2B_{10}H_{11} \cdot HCl$ в 50 мл этанола добавили 1.69 г (11.0 ммоль) CsF и нагревали до кипения в течение 20 часов. После остывания реакционной смеси образовавшийся осадок отфильтровали, а фильтрат упарили под вакуумом. К остатку добавили 25 мл ацетона, выпавший осадок отфильтровали, а фильтрат повторно упарили.

$Cs[7-HOOC(NH_2)CH(CH_2)_4S-7,8-C_2B_9H_{11}]$ (183). Выход 2.12 г (90 %). ЯМР 1H (метанол- d_4 , м.д.): 3.57 (1H, м, $CH(CH_2)_4S$), 2.94 (1H, м, $CH(CH_2)_3CH_2S$), 2.4 (1H, м, $CH(CH_2)_3CH_2S$), 2.17 (2H, м, $CHCH_2(CH_2)_3S$), 1.97 (1H, с, $CH_{карб}$), 1.75 (4H, м, $CHCH_2(CH_2)_2CH_2S$), 2.5 ÷ -0.5 (9H, м, BH), -2.7 (1H, с, BHB). ЯМР ^{13}C (метанол- d_4 , м.д.): 173.2, 55.9, 54.6, 52.9, 35.9, 30.6, 30.2, 24.1. ЯМР ^{11}B (метанол- d_4 , м.д.): -9.9 (1B, д, $J = 147$ Гц), -10.8 (1B, д, $J = 138$ Гц), -14.7 (1B, д, $J = 149$ Гц), -17.6 (3B, д, $J = 151$ Гц), -21.9 (1B, д, $J = 152$ Гц), -33.1 (1B, дд, $J = 138$ Гц, $J = 48$ Гц), -36.9 (1B, д, $J = 151$ Гц). ИК (ваз. масло, cm^{-1}): 3402 (ν_{NH}), 3227 (ν_{NH}), 2526 (ν_{BH}), 1624 ($\nu_{C=O}$). HRMS (ESI), m/z : рассчитано для $C_8H_{23}B_9NO_2S$ 295.2336; найдено 295.2350 $[M]^-$.

$Cs[7-HOOC(NH_2)CH(CH_2)_5S-7,8-C_2B_9H_{11}]$ (184). Выход 2.15 г (89 %). ЯМР 1H (метанол- d_4 , м.д.): 3.56 (1H, м, $CH(CH_2)_5S$), 2.92 (1H, м, $CH(CH_2)_4CH_2S$), 2.52 (1H, м, $CH(CH_2)_4CH_2S$), 1.96 (1H, с, $CH_{карб}$), 1.65 (8H, м, $CH(CH_2)_4CH_2S$), 2.5 ÷ -0.5 (9H, м, BH), -2.5 (1H, с, BHB). ЯМР ^{13}C (метанол- d_4 , м.д.): 173.6, 56.1, 54.9, 53.0, 36.2, 31.0, 30.1, 28.3, 24.7. ЯМР ^{11}B (метанол- d_4 , м.д.): -10.1 (1B, д, $J = 145$ Гц), -10.9 (1B, д, $J = 143$ Гц), -14.8 (1B, д, $J = 151$ Гц), -17.7 (3B, д, $J = 141$ Гц), -22.1 (1B, д, $J = 146$ Гц), -33.2 (1B, дд, $J = 132$ Гц, $J = 59$ Гц), -36.9 (1B, д, $J = 137$ Гц). ИК (ваз. масло, cm^{-1}): 3388 (ν_{NH}), 3225 (ν_{NH}), 2595 (ν_{BH}), 2576 (ν_{BH}), 2516 (ν_{BH}), 1730 ($\nu_{C=O}$). HRMS (ESI), m/z : рассчитано для $C_9H_{25}B_9NO_2S$ 309.2493, найдено 309.2442 $[M]^-$.

Cs[7-HOOC(NH₂)CH(CH₂)₆S-7,8-C₂B₉H₁₁] (185). Выход 2.011 г (83 %). ЯМР ¹H (метанол-*d*₄, м.д.): 3.72 (1H, м, CH(CH₂)₆S), 2.91 (1H, м, CH(CH₂)₅CH₂S), 2.51 (1H, м, CH(CH₂)₅CH₂S), 1.94 (1H, с, CH_{карб}), 1.65 (10H, м, CH(CH₂)₅CH₂S), 2.5 ÷ -0.5 (9H, м, BH), -2.7 (1H, с, BHB). ЯМР ¹³C (метанол-*d*₄, м.д.): 172.6, 55.9, 54.1, 53.1, 36.1, 30.7, 30.2, 28.6, 28.1, 24.8. ЯМР ¹¹B (метанол-*d*₄, м.д.): -9.9 (1B, д, *J* = 147 Гц), -10.6 (1B, д, *J* = 135 Гц), -14.8 (1B, д, *J* = 152 Гц), -17.7 (3B, д, *J* = 141 Гц), -22.0 (1B, д, *J* = 136 Гц), -33.2 (1B, дд, *J* = 138 Гц, *J* = 57 Гц), -36.9 (1B, д, *J* = 141 Гц). ИК (ваз. масло, см⁻¹): 3400 (ν_{NH}), 3242 (ν_{NH}), 2529 (ν_{BH}), 1701 (ν_{C=O}). HRMS (ESI), *m/z*: рассчитано для C₁₀H₂₇B₉NO₂S 323.2650, найдено 323.2675 [M]⁻.

[9-Et(Me)S-7,8-нудо-C₂B₉H₁₁] (186). К 0.20 г (0.64 ммоль) Cs[9-MeS-7,8-C₂B₉H₁₁] в 30 мл хлороформа добавили 0.25 мл (0.35 г, 3.20 ммоль) этилбромида и реакционную смесь нагревали до кипения в течение 10 часов. Затем добавили две дополнительные порции по 0.25 мл (0.35 г, 3.20 ммоль) этилбромида с 10-часовым нагреванием после каждого добавления. Реакционную смесь охладили до комнатной температуры и упарили под вакуумом. Хроматография на силикагеле с хлороформом в качестве элюента дала 0.12 г (90 %) продукта (соотношение диастереомеров 2:1). ЯМР ¹H (CDCl₃, м.д.): 3.12 (осн. изомер, м, SCH₂), 3.00 (мин. изомер, м, SCH₂), 2.69 (мин. изомер, с, SCH₃), 2.58 (1H, с, CH_{карб}), 2.53 (осн. изомер, с, SCH₃), 2.15 (1H, с, CH_{карб}), 1.53 (осн. изомер, т, SCH₂CH₃), 1.46 (мин. изомер, т, SCH₂CH₃), 2.9÷0.2 (8H, м, BH), -3.35 (1H, с, BHB). ЯМР ¹³C (CDCl₃, м.д.): 52.0 (CH_{карб}), 39.8 (осн. изомер, SCH₂), 38.1 (CH_{карб}), 36.8 (мин. изомер, SCH₂), 25.3 (мин. изомер, SCH₃), 22.6 (осн. изомер, SCH₃), 11.0 (осн. изомер, SCH₂CH₃), 10.8 (осн. изомер, SCH₂CH₃). ЯМР ¹¹B (CDCl₃, м.д.): -4.3 (1B, д, *J* = 140 Гц), -7.5 (1B, с), -11.9 (1B, д, *J* = 155 Гц), -16.5 (1B, д, *J* = 130 Гц), -18.1 (1B, д, *J* = 170 Гц), -23.5 (1B, д, *J* = 153 Гц), -26.5 (1B, д, *J* = 143 Гц), -29.8 (1B, д, *J* = 115 Гц), -36.7 (1B, д, *J* = 149

Гц). Вычислено для $C_5H_{19}B_9S$: В, 46.65; С, 28.80; Н, 9.18. Найдено: В, 46.54; С, 28.58; Н, 9.07.

Общая методика синтеза алкилметилсульфониевых производных [9- $R(Me)S$ -7,8-*нудо*- $C_2B_9H_{11}$]. К 0.20 г (0.64 ммоль) $Cs[9-MeS-7,8-C_2B_9H_{11}]$ в 30 мл хлороформа добавили 3.20 ммоль алкилгалогенида и реакционную смесь нагревали до кипения в течение 6 часов. Реакционную смесь охладили до комнатной температуры и упарили под вакуумом. Продукт очищали хроматографией на силикагеле с хлороформом в качестве элюента.

[9- $Pr(Me)S$ -7,8-*нудо*- $C_2B_9H_{11}$] (187). Выход 0.10 г (70 %). Соотношение диастерео-меров 1.3:1. ЯМР 1H ($CDCl_3$, м.д.): 3.03 (осн. изомер, м, SCH_2), 2.98 (мин. изомер, м, SCH_2), 2.70 (мин. изомер, с, SCH_3), 2.54 (1H, с, $CH_{карб}$ + осн. изомер, с, SCH_3), 2.16 (1H, с, $CH_{карб}$), 1.92 (осн. изомер, м, $SCH_2CH_2CH_3$), 1.82 (мин. изомер, м, $SCH_2CH_2CH_3$), 1.16 (осн. изомер, т, $SCH_2CH_2CH_3$), 1.09 (мин. изомер, т, $SCH_2CH_2CH_3$), 2.9÷0.2 (8H, м, BH), -3.37 (1H, с, BHB). ЯМР ^{11}B ($CDCl_3$, м.д.): -4.5 (1B, д, $J = 147$ Гц), -7.8 (1B, с), -11.3 (1B, д, $J = 151$ Гц), -16.7 (1B, д, $J = 177$ Гц), -18.8 (1B, д, $J = 175$ Гц), -23.4 (1B, д, $J = 151$ Гц), -26.9 (1B, д, $J = 147$ Гц), -29.4 (1B, д, $J = 114$ Гц), -36.9 (1B, д, $J = 151$ Гц). Вычислено для $C_6H_{21}B_9S$: В, 43.71; С, 32.38; Н, 9.51. Найдено: В, 43.68; С, 32.18; Н, 9.57.

[9- $Bu(Me)S$ -7,8-*нудо*- $C_2B_9H_{11}$] (188). Выход 0.13 г (86 %). Соотношение диастерео-меров 1.6:1. ЯМР 1H ($CDCl_3$, м.д.): 3.18÷2.80 (2H, м, SCH_2), 2.70 (мин. изомер, с, SCH_3), 2.54 (1H, с, $CH_{карб}$ + осн. изомер, с, SCH_3), 2.17 (1H, с, $CH_{карб}$), 1.85 (осн. изомер, м, $SCH_2CH_2CH_2CH_3$), 1.76 (мин. изомер, м, $SCH_2CH_2CH_2CH_3$), 1.55 (осн. изомер, м, $SCH_2CH_2CH_2CH_3$), 1.48 (мин. изомер, м, $SCH_2CH_2CH_2CH_3$), 1.02 (осн. изомер, т, $SCH_2CH_2CH_2CH_3$), 0.97 (мин. изомер, т, $SCH_2CH_2CH_2CH_3$), 2.9÷0.2 (8H, м, BH), -3.38 (1H, с, BHB). ЯМР ^{11}B ($CDCl_3$, м.д.): -4.2 (1B, д, $J = 149$ Гц), -7.7 (1B, с), -11.6 (1B, д, $J = 156$ Гц), -16.5 (1B, д, $J = 173$ Гц), -18.1 (1B, д, $J =$

178 Гц), -23.5 (1В, д, $J = 150$ Гц), -26.4 (1В, д, $J = 148$ Гц), -29.6 (1В, д, $J = 119$ Гц), -36.5 (1В, д, $J = 152$ Гц). Вычислено для $C_7H_{23}B_9S$: В, 41.12; С, 35.53; Н, 9.80. Найдено: В, 41.03; С, 35.21; Н, 9.84.

[9- $H_2C=CHCH_2(Me)S$ -7,8-нидо- $C_2B_9H_{11}$] (189). Выход 0.13 г (92 %). Соотношение диастереомеров 1.2:1. ЯМР 1H ($CDCl_3$, м.д.): 5.95 (1H, м, $SCH_2CH=CH_2$), 5.58 (2H, м, $SCH_2CH=CH_2$) 3.73 (2H, м, $SCH_2CH=CH_2$), 2.67 (мин. изомер, с, SCH_3), 2.61 (1H, с, $CH_{карб}$), 2.54 (осн. изомер, с, SCH_3), 2.18 (1H, с, $CH_{карб}$), 2.8 ± 0.3 (8H, м, BH), -3.29 (1H, с, BHB). ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$, м.д.): 126.6 ($SCH_2CH=CH_2$), 126.4 ($SCH_2CH=CH_2$), 125.2 ($SCH_2CH=CH_2$), 125.1 ($SCH_2CH=CH_2$), 52.1 ($CH_{карб}$), 48.5 (осн. изомер, $SCH_2CH=CH_2$), 45.5 (мин. изомер, $SCH_2CH=CH_2$), 38.7 ($CH_{карб}$), 24.5 (мин. изомер, SCH_3), 22.1 (осн. изомер, SCH_3). ЯМР ^{11}B ($CDCl_3$, м.д.): -4.3 (1В, д, $J = 135$ Гц), -7.5 (1В, с), -11.9 (1В, д, $J = 152$ Гц), -16.6 (1В, д, $J = 172$ Гц), -18.1 (1В, д, $J = 166$ Гц), -23.3 (1В, д, $J = 155$ Гц), -26.4 (1В, д, $J = 143$ Гц), -29.5 (1В, д, $J = 131$ Гц), -36.6 (1В, д, $J = 142$ Гц). Вычислено для $C_6H_{19}B_9S$: В, 44.11; С, 32.67; Н, 8.68. Найдено: В, 43.99; С, 32.27; Н, 8.67.

[9- $HC\equiv CCH_2(Me)S$ -7,8-нидо- $C_2B_9H_{11}$] (190). Выход 0.08 г (56 %). Соотношение диастереомеров 1:1. ЯМР 1H ($CDCl_3$, м.д.): 3.95 (0.5H, дд, $J = 15.9$ Гц, $J = 2.7$ Гц, $SCH_2C\equiv CH$), 3.85 (0.5H, дд, $J = 15.9$ Гц, 2.7 Гц, $SCH_2C\equiv CH$), 3.80 (0.5H, дд, $J = 16.4$ Гц, 2.7 Гц, $SCH_2C\equiv CH$), 3.75 (0.5H, дд, $J = 16.4$ Гц, 2.7 Гц, $SCH_2C\equiv CH$), 2.85 (1.5H, с, SCH_3), 2.70 (1.5H, с, SCH_3), 2.64 (1H, с, $CH_{карб}$), 2.61 (0.5H, т, $J = 2.7$ Гц, $SCH_2C\equiv CH$), 2.60 (0.5H, т, $J = 2.7$ Гц, $SCH_2C\equiv CH$), 2.21 (1H, с, $CH_{карб}$), 2.8 ± 0.2 (8H, м, BH), -3.33 (1H, с, BHB). ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$, м.д.): 77.6 ($SCH_2C\equiv CH$), 72.7 ($SCH_2C\equiv CH$), 72.5 ($SCH_2C\equiv CH$), 52.4 ($CH_{карб}$), 39.2 ($CH_{карб}$), 35.0 ($SCH_2C\equiv CH$), 32.1 ($SCH_2C\equiv CH$), 25.3 (SCH_3), 23.1 (SCH_3). ЯМР ^{11}B ($CDCl_3$, м.д.): -4.0 (1В, д, $J = 141$ Гц), -8.1 (1В, с), -11.1 (1В, д, $J = 155$ Гц), -16.5 (1В, д, $J = 175$ Гц), -18.2 (1В, д, $J = 175$ Гц), -23.2 (1В, д, $J = 153$ Гц), -26.3 (1В, д, $J = 143$ Гц), -29.2 (1В,

д, $J = 133$ Гц), -36.4 (1В, д, $J = 146$ Гц). Вычислено для $C_6H_{17}B_9S$: В, 44.52; С, 32.97; Н, 7.84. Найдено: В, 44.57; С, 32.51; Н, 7.64.

[9-Br(CH₂)₂(Me)S-7,8-нудо-С₂В₉Н₁₁] (191). К раствору 0.70 г (2.2 ммоль) Cs[9-MeS-7,8-С₂В₉Н₁₁] в 50 мл этанола добавили 1.93 мл (4.21 г, 22.4 ммоль) 1,2-дибромэтана и реакционную смесь нагревали до кипения в течение 12 часов. Реакционную смесь охладили до комнатной температуры и упарили под вакуумом. Продукт очищали хроматографией на силикагеле с хлороформом в качестве элюента, получив 0.39 г (61 %) продукта (соотношение диастереомеров 1.5:1). ЯМР ¹H (CDCl₃, м.д.): 3.85÷3.33 (4H, м, S(CH₂)₂Br), 2.86 (мин. изомер, с, SCH₃), 2.69 (1H, с, CH_{карб}), 2.67 (осн. изомер, с, SCH₃), 2.25 (1H, с, CH_{карб}), 2.9÷0.2 (8H, м, ВН), -3.35 (1H, с, ВНВ). ЯМР ¹¹B (CDCl₃, м.д.): -4.1 (1В, д, $J = 142$ Гц), -8.2 (1В, с), -11.2 (1В, д, $J = 153$ Гц), -16.5 (1В, д, $J = 170$ Гц), -18.0 (1В, д, $J = 174$ Гц), -23.3 (1В, д, $J = 151$ Гц), -26.4 (1В, д, $J = 144$ Гц), -29.4 (1В, д, $J = 123$ Гц), -36.3 (1В, д, $J = 144$ Гц). Вычислено для C₅H₁₈B₉BrS: В, 33.85; С, 20.89; Н, 6.31. Найдено: В, 34.02; С, 20.12; Н, 6.74.

[9-H₂C=C=CH(Me)S-7,8-нудо-С₂В₉Н₁₁] (192). К 0.30 г (1.0 ммоль) Cs[9-MeS-7,8-С₂В₉Н₁₁] в 30 мл хлороформа добавили 0.10 мл (1.40 ммоль) раствора пропаргилбромида в толуоле и реакционную смесь нагревали до кипения в течение 18 часов. Реакционную смесь охладили до комнатной температуры и упарили под вакуумом. Продукт очищали хроматографией на силикагеле с хлороформом в качестве элюента, получив 0.12 г (57 %) продукта (соотношение диастереомеров 1.3:1). ЯМР ¹H (CDCl₃, м.д.): 6.04 (осн. изомер, т, $J = 6.2$ Гц, SCH=C=CH₂), 5.91 (мин. изомер, т, $J = 6.2$ Гц, SCH=C=CH₂), 5.52 (осн. изомер, д, $J = 6.2$ Гц, SCH=C=CH₂), 5.48 (мин. изомер, д, $J = 6.2$ Гц, SCH=C=CH₂), 2.82 (мин. изомер, с, SCH₃), 2.72 (осн. изомер, с, SCH₃), 2.61 (1H, с, CH_{карб}), 2.19 (1H, с, CH_{карб}), 2.9÷0.1 (8H, м, ВН), -3.30 (1H, с, ВНВ). ЯМР ¹³C (CDCl₃, м.д.): 209.3 (осн.

изомер, SCH=C=CH₂), 208.9 (мин. изомер, SCH=C=CH₂), 87.6 (осн. изомер, SCH=C=CH₂), 85.6 (мин. изомер, SCH=C=CH₂), 84.9 (SCH=C=CH₂) 51.8 (CH_{карб}), 38.8 (CH_{карб}), 28.0 (мин. изомер, SCH₃), 26.1 (осн. изомер, SCH₃). ЯМР ¹¹B (CDCl₃, м.д.): -3.9 (1В, д, J = 142 Гц), -7.1 (1В, с), -11.5 (1В, д, J = 169 Гц), -16.6 (1В, д, J = 177 Гц), -18.2 (1В, д, J = 166 Гц), -23.0 (1В, д, J = 152 Гц), -26.2 (1В, д, J = 130 Гц), -29.1 (1В, д, J = 130 Гц), -36.5 (1В, д, J = 144 Гц). Вычислено для C₆H₁₇B₉S: В, 44.52; С, 32.97; Н, 7.52. Найдено: В, 44.43; С, 32.75; Н, 7.78.

[9-H₂C=CH(Me)S-7,8-нидо-C₂B₉H₁₁] (193). К раствору 0.22 г (0.77 ммоль) **191** в 30 мл хлороформа добавили 1.00 г (7.25 ммоль) K₂CO₃ и реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 20 ч. Раствор отфильтровали и упарили в вакууме. Остаток хроматографировали на силикагеле с хлороформом в качестве элюента, получив 0.08 г (52 %) продукта (соотношение диастереомеров 1.5:1). ЯМР ¹H (CDCl₃, м.д.): 6.50 (осн. изомер, дд, J = 16.8 Гц, 8.6 Гц, SCH=CH₂), 6.34 (мин. изомер, дд, J = 16.5 Гц, 8.9 Гц, SCH=CH₂), 6.13 (осн. изомер, дд, J = 16.8 Гц, 1.4 Гц, SCH=CH₂), 6.13 (осн. изомер, д, J = 8.6 Гц, 1.4 Гц, SCH=CH₂), 6.07 (мин. изомер, дд, J = 8.9 Гц, 1.4 Гц, SCH=CH₂), 6.01 (мин. изомер, дд, J = 16.5 Гц, 1.4 Гц, SCH=CH₂), 2.84 (мин. изомер, с, SCH₃), 2.72 (осн. изомер, с, SCH₃), 2.57 (1Н, с, CH_{карб}), 2.20 (1Н, с, CH_{карб}), 2.7±0.4 (8Н, м, ВН), -3.34 (1Н, с, ВНВ). ЯМР ¹³C (CDCl₃, м.д.): 129.4 (SCH=CH₂), 129.2 (SCH=CH₂), 128.7 (SCH=CH₂), 125.3 (SCH=CH₂), 51.8 (CH_{карб}), 38.7 (CH_{карб}), 28.0 (SCH₃), 25.6 (SCH₃). ЯМР ¹¹B (CDCl₃, м.д.): -4.1 (1В, д, J = 144 Гц), -7.5 (1В, с), -11.3 (1В, д, J = 155 Гц), -16.6 (1В, д, J = 174 Гц), -18.2 (1В, д, J = 170 Гц), -23.1 (1В, д, J = 153 Гц), -26.3 (1В, д, J = 142 Гц), -29.3 (1В, д, J = 135 Гц), -36.5 (1В, д, J = 146 Гц). Вычислено для C₅H₁₇B₉S: В, 47.10; С, 29.08; Н, 8.30. Найдено: В, 47.28; С, 28.73; Н, 8.30.

[9-Me₂N(CH₂)₂Me₂N-7,8-нидо-C₂B₉H₁₁] (194). К 3.00 г (17.0 ммоль) K[7,8-C₂B₉H₁₂] в смеси 25 мл 25% водного аммиака и 100 мл дихлорметана добавили

водный раствор 8.50 г (34.0 ммоль) $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и перемешивали в течение 30 мин. К реакционной смеси добавили 15.6 мл (11.80 г, 102.0 ммоль) N,N,N',N' -тетраметилэтилендиамина и перемешивали при комнатной температуре в течение 4 дней. Органический слой отделили, водный слой экстрагировали 3х 100 мл дихлорметана. Объединенные органические фракции высушили над Na_2SO_4 и упарили. Остаток хроматографировали на силикагеле со смесью CH_2Cl_2 -MeCN (5:1) в качестве элюента, получив 1.32 г (31 %) продукта. ЯМР ^1H (ацетон- d_6 , м.д.): 3.53 (2H, м, BNMe_2CH_2), 3.10 (3H, с, BNMe_2), 3.08 (3H, с, BNMe_2), 2.95 (1H, дт, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2$, $J = 13.6$ Гц, 6.9 Гц), 2.79 (1H, дт, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2$, $J = 13.6$ Гц, 6.9 Гц), 2.68 (1H, с, $\text{CH}_{\text{карб}}$), 2.28 (6H, с, Me), 1.88 (1H, с, $\text{CH}_{\text{карб}}$), -3.3 (1H, с, BHB). ЯМР ^{13}C NMR (ацетон- d_6 , м.д.): 64.7 (BNMe_2CH_2), 54.3 (BNMe_2CH_2), 53.5 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2$), 51.2 (BNMe_2CH_2), 46.6 ($\text{C}_{\text{карб}}$), 44.9 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2$), 33.8 ($\text{C}_{\text{карб}}$). ЯМР ^{11}B (ацетон- d_6 , м.д.): 5.6 (1B, с), -5.5 (1B, д, $J = 126$ Гц), -17.3 (2B, д, $J = 183$ Гц), -18.8 (1B, д, $J = 178$ Гц), -24.9 (1B, д, $J = 138$ Гц), -27.2 (1B, д, $J = 134$ Гц), -32.3 (1B, д, $J = 124$ Гц), -38.6 (1B, д, $J = 142$ Гц).

[9- $\text{H}_2\text{C}=\text{CHCH}_2\text{Me}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{Me}_2\text{N}$ -7,8-нудо- $\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{11}$]Cl ([195]Cl). К раствору 0.15 г (0.6 ммоль) **194** в 5 мл тетрагидрофурана добавили 1.24 мл (1.16 г, 15.2 ммоль) аллил-хлорида и нагревали до кипения в течение 4.5 ч. Реакционную смесь охладили до 0 оС, образовавшийся осадок отфильтровали, промыли холодным тетрагидрофураном и высушили в вакууме, получив 0.17 г (89 %) продукта. ЯМР ^1H (метанол- d_4 , м.д.): 6.19 (1H, м, $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{NMe}_2\text{CH}_2$), 5.86 (2H, д, $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{NMe}_2\text{CH}_2$, $J = 16.8$ Гц), 4.17 (2H, д, $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{NMe}_2\text{CH}_2$, $J = 7.4$ Гц), 3.97 (4H, м, $\text{BNMe}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2\text{CH}_2$), 3.27 (6H, с, $\text{BNMe}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2\text{CH}_2$), 3.13 (3H, с, $\text{BNMe}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2\text{CH}_2$), 3.10 (3H, с, $\text{BNMe}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2\text{CH}_2$), 2.72 (1H, с, $\text{CH}_{\text{карб}}$), 1.98 (1H, с, $\text{CH}_{\text{карб}}$), -3.57 (1H, с, BHB). ЯМР ^{11}B (метанол- d_4 , м.д.): 4.5 (1B, с), -4.9 (1B, д, $J = 141$ Гц), -16.2 (1B, д, $J = 189$ Гц), -17.6 (1B, д, $J = 162$ Гц), -18.7

(1В, д, $J = 146$ Гц), -24.6 (1В, д, $J = 137$ Гц), -27.2 (1В, д, $J = 148$ Гц), -31.9 (1В, д, $J = 121$ Гц), -38.4 (1В, д, $J = 141$ Гц).

[9- $\text{HC}\equiv\text{CCH}_2\text{Me}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{Me}_2\text{N}$ -7,8-*нудо*- $\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{11}$] Br ([196]Br). К раствору 0.15 г (0.6 ммоль) **194** в 5 мл тетрагидрофурана добавили 0.6 мл (5.5 ммоль) 80 % раствора пропаргилбромида в толуоле и нагревали до кипения в течение 30 мин. Реакционную смесь охладили до 0 °С, образовавшийся осадок отфильтровали, промыли холодным тетрагидрофураном и высушили в вакууме, получив 0.21 г (94 %) продукта. ЯМР ^1H (метанол- d_4 , м.д.): 4.53 (1H, д, $J = 2.3$ Гц, $\text{HC}\equiv\text{CCH}_2\text{NMe}_2$), 4.20 (1H, дт, $J = 12.1$ Гц, 5.2 Гц, $\text{HC}\equiv\text{CCH}_2\text{NMe}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 4.09 (1H, дт, $J = 12.1$ Гц, 5.2 Гц, $\text{HC}\equiv\text{CCH}_2\text{NMe}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 3.90 (2H, м, BNMe_2CH_2), 3.73 (1H, т, $J = 2.3$ Гц, $\text{HC}\equiv\text{CCH}_2\text{NMe}_2$), 3.36 (3H, с, $\text{HC}\equiv\text{CCH}_2\text{NMe}_2\text{CH}_2$), 3.35 (3H, с, $\text{HC}\equiv\text{CCH}_2\text{NMe}_2\text{CH}_2$), 3.12 (3H, с, $\text{B-NMe}_2\text{CH}_2$), 3.07 (3H, с, $\text{B-NMe}_2\text{CH}_2$), 2.70 (1H, с, $\text{CH}_{\text{карб}}$), 1.96 (1H, с, $\text{CH}_{\text{карб}}$), -3.58 (1H, с, BHB). ЯМР ^{13}C (метанол- d_4 , м.д.): 83.1 ($\text{HC}\equiv\text{CCH}_2\text{NMe}_2$), 70.5 ($\text{HC}\equiv\text{CCH}_2\text{NMe}_2$), 59.0 (BNMe_2CH_2), 57.1 ($\text{HC}\equiv\text{CCH}_2\text{NMe}_2\text{CH}_2$), 55.2 ($\text{HC}\equiv\text{CCH}_2\text{NMe}_2$), 53.9 (BNMe_2CH_2), 51.6 (BNMe_2CH_2), 50.8 ($\text{HC}\equiv\text{CCH}_2\text{NMe}_2\text{CH}_2$), 50.2 ($\text{HC}\equiv\text{CCH}_2\text{NMe}_2\text{CH}_2$), 34.5 ($\text{C}_{\text{карб}}$). ЯМР ^{11}B (метанол- d_4 , м.д.): 4.6 (1В, с), -4.9 (1В, с, $J = 143$ Гц), -16.2 (1В, д, $J = 159$ Гц), -17.6 (1В, д, $J = 168$ Гц), -18.6 (1В, д, $J = 151$ Гц), -24.6 (1В, д, $J = 149$ Гц), -27.1 (1В, д, $J = 137$ Гц), -31.8 (1В, д, $J = 104$ Гц), -38.5 (1В, д, $J = 147$ Гц). Вычислено для $\text{C}_{11}\text{H}_{30}\text{B}_9\text{N}_2\text{Br}$: С, 35.94; Н, 8.23; N, 7.62. Найдено: С, 35.32; Н, 8.10; N, 7.45.

Список литературы.

1. J.A. McCleverty, Highlights in Inorganic Chemistry Over the Last 100 Years. *Ann. Rep. Prog. Chem., Sect. A*, 2004, V.100, p.3-13.
2. R. B. King, Three-dimensional aromaticity in polyhedral boranes and related molecules. *Chem. Rev.*, 2001, V. 101, N. 5, p. 1119-1152.
3. Z. Chen, R. B. King, Spherical aromaticity: Recent work on fullerenes, polyhedral boranes, and related structures. *Chem. Rev.*, 2005, V. 105, N. 10, p. 3613-3642.
4. J. F. Valliant, K. J. Guenther, A. S. King, P. Morel, P. Schaffer, O. O. Sogbein, K. A. Stephenson, The medicinal chemistry of carboranes, *Coord. Chem. Rev.*, 2002, V. 232, N. 1, p. 173-230.
5. I. B. Sivaev, V. I. Bregadze. Polyhedral boranes for medical applications: Current status and perspectives. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2009, N.11, p.1433-1450.
6. M. F. Hawthorne, The role of chemistry in the development of boron neutron capture therapy of cancer. *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.*, 1993, V. 32, N. 7, p. 950-984.
7. A. H. Soloway, W. Tjarks, B. A. Barnum, F.-G. Rong, R. F. Barth, I. M. Codogni, J. G. Wilson, The chemistry of neutron capture therapy. *Chem. Rev.*, 1998, V.98, N. 4, p.1515-1562.
8. M. F. Hawthorne, A. Maderna, Applications of Radiolabeled Boron Clusters to the Diagnosis and Treatment of Cancer. *Chem. Rev.*, 1999, V. 99, N. 12, p. 3421-3434.
9. V. Tolmachev, S. Sjöberg, Polyhedral boron compounds as potential linkers for attachment of radiohalogens to targeting proteins and peptides. A review. *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 2002, V. 67, N. 7, p. 913-935.
10. M. Scholz, E. Hey-Hawkins, Carbaboranes as pharmacophores: Properties, synthesis, and application strategies, *Chem. Rev.*, 2011, V. 111, N. 11, p. 7035-7062.
11. F. Issa, M. Kassiou, L. M. Rendina, Boron in drug discovery: Carboranes as unique pharmacophores in biologically active compounds, *Chem. Rev.*, 2011, V. 111, N. 9, p. 5701-5722.
12. P. Řežáčová, P. Cigler, P. Matejiček, M. Lepšík, J. Pokorna, B. Grüner, J. Konvalinka. Medicinal application of carboranes: Inhibition of HIV protease. *Boron*

- Science: New Technologies and Applications* (Ed. N. S. Hosmane), CRC Press: Boca Raton, 2012, p. 41-70.
13. J. Plešek, Potential applications of the boron cluster compounds. *Chem. Rev.*, 1992, V. 92, N. 2, p. 269-278.
 14. I. B. Sivaev, V. I. Bregadze, Polyhedral boron hydrides in use: Current status and perspectives. *Organometallic Chemistry Research Perspectives* (Ed. R.P. Irwin), Nova Publishers, 2007, p.1-59.
 15. R. N. Grimes, *Carboranes*, Chapter 14. Carborane polymers and dendrimers. Academic Press: London, 2011, p. 1015-1036.
 16. J. Rais, B. Grüner, Extraction with cobalt bis(dicarbollide) ions. *Ion Exchange and Solvent extraction*, (Eds. Y. Marcus, A. K. SenGupta), V. 17. Marcel Dekker: New York, 2004, p. 243-334.
 17. B. Grüner, J. Rais, P. Selucky, M. Lučanikova, Recent progress in extraction agents based on cobalt bis(dicarbollides) for partitioning of radionuclides from high-level nuclear waste. *Boron Science: New Technologies and Applications* (Ed. N. S. Hosmane), CRC Press: Boca Raton, 2012, p. 463-490.
 18. G. Pez, S. Ivanov, G. Dantsin, W.Casteel, J. Lehmann, Stable electrolyte counteranions for electrochemical devices. US Pat. 20070048605.
 19. P. Kaczynski, closo-Boranes as structural elements for liquid crystals. *Boron Science: New Technologies and Applications* (Ed. N. S. Hosmane), CRC Press: Boca Raton, 2012, p. 319-353.
 20. R. N. Grimes, *Carboranes*, Chapter 15. Carboranes in catalysis. Academic Press: London, 2011, p. 1037-1052.
 21. S. Bauer, E. Hey-Hawkins, Phosphorus-substituted carboranes in catalysis. *Boron Science: New Technologies and Applications* (Ed. N. S. Hosmane), CRC Press: Boca Raton, 2012, p. 529-577.
 22. R. N. Grimes, *Carboranes*, Chapter 9. Icosahedral carboranes: 1,2-C₂B₁₀H₁₂. Academic Press: London, 2011, p. 301-540.
 23. V. I. Bregadze, Dicarba-closo-dodecaboranes C₂B₁₀H₁₂ and their derivatives. *Chem. Rev.*, 1992, V. 92, N. 2, p. 209-233.
 24. В. Н. Калинин, В. А. Ольшевская, Некоторые аспекты химического поведения икосаэдрических карборанов. *Изв. Акад. наук, Сер. хим.*, 2008, N. 4, с. 801-822.

25. Л. И. Захаркин, В. А. Ольшевская, В. В. Кобак, Н. Б. Бойко, Алкилирование о-карборана алкилгалогенидами в присутствии щелочи в условиях межфазного катализа. *Металлоорган. хим.*, 1988, Т. 1, N. 2, с.364-367.
26. V. N. Kalinin, O. M. Zhurlova, L. I. Zakharkin, Cyanoethylation of carboranes. *J. Organomet. Chem.*, 1979, V. 166, N. 3, p. C37-C38.
27. J. Plešek, J. Bačkovský, J. Fusek, Z. Plzák, Cyanoethylation and (methoxycarbonyl)-ethylation of icosahedral *ortho*-carborane derivatives at carbon vertices via Michael additions. *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 2001, V.66, N. 10, p. 1499-1507.
28. Л. И. Захаркин, В. В. Гусева, Е. В. Балагурова, Реакция цианоэтилирования о-карборанов акрилонитрилом в условиях межфазного катализа. *Ж. общ. хим.*, 2002, Т. 72, № 3, с. 427-428.
29. H. Nakamura, K. Aoyagi, Y. Yamamoto, Tetrabutylammonium fluoride promoted novel reactions of *o*-Carborane: Inter- and intramolecular additions to aldehydes and ketones and annulation *via* enals and enones. *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, V. 120, N. 10, p. 1167-1171.
30. A.-R. Popescu, A. D. Musteti, A. Ferrer-Ugalde, C. Viñas, R. Núñez, F. Teixidor, Influential role of ethereal solvent on organolithium compounds: The case of carboranyllithium. *Chem. Eur. J.*, 2012, V. 18, N. 11, p.3174-3184.
31. F. A. Gomez, M. F. Hawthorne, A simple route to C-monosubstituted carborane derivatives. *J. Org. Chem.*, 1992, V. 57, N. 5, p. 1384-1390.
32. Y. Li, P. J. Carroll, L. G. Sneddon, Ionic-liquid-promoted decaborane dehydrogenative alkyne-insertion reactions: A new route to *o*-carboranes. *Inorg. Chem.*, 2008, V. 47, N. 20, p. 9193-9202.
33. V. V. Grushin, V. I. Bregadze, V. N. Kalinin, Synthesis and properties of carboranes (12) containing boron-element bonds. *Organometallic Chemistry Reviews*, Elsevier, Amsterdam, 1988, p. 1-68.
34. Л. И. Захаркин, А. И. Ковредов, В. А. Ольшевская, Ж. С. Шаугумбекова, Новый метод введения органической группы к атому бора карборанов. *Изв. Акад. наук СССР, Сер. хим.*, 1980, N. 7, с.1691.
35. L. I. Zakharkin, A. I. Kovredov, V. A. Ol'shevskaya, Zh. S. Shaugumbekova, Synthesis of *B*-organo-substituted 1,2-, 1,7- and 1,12-dicarbaclosododecaboranes. *J. Organomet. Chem.*, 1982, V. 226, N. 3, p.217-222.

36. Л. И. Захаркин, А. И. Ковредов, В. А. Ольшевская, Получение 9-винил и 9-этинил *о*- и *м*-карборанов. *Изв. Акад. наук СССР, Сер. хим.*, 1985, N. 4, с.888-892.
37. K. Z. Kabytaev, A. V. Safronov, S. S. Jalisatgi, M. F. Hawthorne, Synthesis and reactions of *B*-vinylcarboranes. *J. Organomet. Chem.*, 2014, V. 749, p. 106-108.
38. А. И. Ковредов, Ж. С. Шаугумбекова, П. В. Петровский, Л. И. Захаркин, Синтез некоторых новых 9-органозамещенных *о*- и *м*-карборанов. *Ж. общ. хим.*, 1989, Т. 59, N. 3, с. 607-611.
39. Л. И. Захаркин, В. А. Ольшевская, Г. Г. Жигарева, Синтез *B*-органил-*о*- и *м*-карборанов реакцией кросс-сочетания с цинкорганическими соединениями при катализе комплексами палладия. *Ж. общ. хим.*, 1998, Т. 68, N. 6, с. 975-977.
40. L. I. Zakharkin, V. A. Ol'shevskaya, Synthesis of 9-organyl-1,2- and 1,7-dicarba-*closo*-dodecaboranes(12) via the cross-coupling reactions between organozinc compounds and 9-iodo-1,2- or 1,7-dicarba-*closo*-dodecaboranes. *Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem.*, 1991, V. 21, N. 6-7, p. 1041-1046.
41. Л. И. Захаркин, В. Н. Калинин, О галоидировании баренов и необаренов. *Изв. Акад. наук СССР, Сер. хим.*, 1966, N. 3, с. 575-577.
42. J. S. Andrews, J. Zayas, M. Jones Jr., 9-Iodo-*о*-carborane. *Inorg. Chem.*, 1985, V. 24, N. 12, p. 3715-3716.
43. В. И. Станко, В. А. Братцев, Т. Н. Вострикова, Г. Д. Данилова, Электрофильное бромирование и иодирование *о*- и *м*-баренов в водорастворимых средах. *Ж. общ. хим.*, 1968, Т. 38, N. 6, с. 1348-1352.
44. L. I. Zakharkin, A. I. Kovredov, V. A. Olshevskaya, V. A. Antonovich, Synthesis of σ -(*о*-carboran-9-yl)- and σ -(*м*-carboran-9-yl)- π -cyclopentadienyldicarbonyliron and their rearrangement in reactions with bromine to π -(*о*-carboran-9-yl)cyclopentadienyl- and π -(*м*-carboran-9-yl)cyclopentadienyldicarbonylironbromides, respectively. *J. Organomet. Chem.*, 1984, V. 267, N. 1, p. 81-91.
45. L. Cra $\square$ ciun, R. Custelcean, Syntheses and crystal structures of 9-acetyl- and 9-cyano-1,2-dicarbadoecaborane: Supramolecular association in carboranyl C-H hydrogen-bonded α -networks. *Inorg. Chem.*, 1999, V. 38, N. 21, p. 4916-4919.
46. В. А. Ольшевская, А. В. Зайцев, Р. Аюб, П. В. Петровский, Е. Г. Кононова, В. В. Татарский, А. А. Штиль, В. Н. Калинин, Новые 9-изоцианато-*о*- и 9-

- изоцианато-*m*-карбораны: синтез, химические и биологические свойства. *Докл. Акад. наук*, 2005, Т. 405, N. 2, с. 208-212.
47. Л. И. Захаркин, В. А. Ольшевская, Р. П. Евстигнеева, В. Н. Лузгина, Л. Е. Виноградова, П. В. Петровский, Синтез 5,10,15,20-тетра[3-(*o*- и *m*-карборанил)-бутил]порфиринов, содержащих σ -связь C-B. *Изв. Акад. наук, Сер. хим.*, 1998, N. 2, с. 347-349.
48. J. Plešek, Z. Janoušek, S. Heřmánek, Synthesis and properties of some icosahedral carborane *B,B'*-dithiols. *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 1980, V. 45, N. 6, p. 1775-1779.
49. J. Plešek, Z. Janoušek, S. Heřmánek, H. D. Smith, Direct sulfhydrylation of boranes and heteroboranes, 1,2-dicarba-*c*-*closo*-dodecaborane(12)-9-thiol, 9-HS-1,2-C₂B₁₀H₁₁. *Inorg. Synth.*, 1983, V. 22, p. 241-243.
50. Л. И. Захаркин, И. В. Писарева, Получение бис (*o*- и *m*-карборанил)дисульфидов при действии хлоридов серы на *o*- и *m*-карбораны в присутствии AlCl₃. *Изв. Акад. наук СССР, Сер. хим.*, 1981, N. 12, с. 2794-2796.
51. L. I. Zakharkin, I. V. Pisareva, A new simple method for the production and some conversions of B-S bond containing *o*- and *m*-carboranyl. *Phosphorous and Sulfur*, 1984, V. 20, N. 3, p. 357-370.
52. K. Z. Kabaytaev, T. A. Everett, A. V. Safronov, Yu. V. Sevryugina, A. S. Jalisatgi, M. F. Hawthorne, B-Mercaptocarboranes: A new synthetic route. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2013, N. 14, p. 2488-2491.
53. Л. И. Захаркин, В. И. Калинин, Синтез В-аминобаренов через дианионы дикарба-додекаборанов. *Изв. Акад. наук СССР, Сер. хим.*, 1967, N. 11, с. 2585-2586.
54. L. I. Zakharkin, V. N. Kalinin, V. V. Gedymin, Synthesis and some reactions of 3-amino-*o*-carboranes. *J. Organomet. Chem.*, 1969, V. 16, N. 3, p. 371-379.
55. R. A. Kasar, G. M. Knudsen, S. B. Kahl, Synthesis of 3-amino-1-carboxy-*o*-carborane and an improved, general method for the synthesis of all three C-amino-C-carboxycarboranes. *Inorg. Chem.*, 1999, V. 38, N. 12, p. 2936-2940.
56. J. F. Valliant, P. Schaffer, A new approach for the synthesis of isonitrile carborane derivatives. Ligands for metal based boron neutron capture therapy (BNCT) and boron neutron capture synovectomy (BNCS) agents. *J. Inorg. Biochem.*, 2001, V. 85, N. 1, p. 43-51.
57. L. I. Zakharkin, V. N. Kalinin, V. V. Gedymin, G. S. Dzarasova, Some reactions of 3-amino-*o*-carboranes. *J. Organomet. Chem.*, 1970, V. 23, N. 2, p. 303-312.

58. J. S. Roscoe, S. Kongpricha, S. Papetti, Icosahedral Carboranes. XIV. Preparation of boron-substituted carboranes by boron-insertion reaction. *Inorg. Chem.*, 1970, V. 9, N. 6, p. 1561-1563.
59. J. Li, M. Jones Jr., A simple synthesis of 3-bromo-*o*-carborane. *Inorg. Chem.*, 1990, V. 29, N. 20, p. 4162-4163.
60. J. Li, C. F. Logan, M. Jones Jr., Simple syntheses and alkylation reactions of 3-iodo-*o*-carborane and 9,12-diiodo-*o*-carborane. *Inorg. Chem.*, 1991, V. 30, N. 25, p. 4866-4868.
61. A. F. Safronov, M. F. Hawthorne, Novel synthesis of 3-iodo-*ortho*-carborane. *Inorg. Chim. Acta*, 2011, V. 375, p. 308-310.
62. Yu. Sevryugina, R. L. Julius, M. F. Hawthorne, Novel approach to aminocarboranes by mild amidation of selected iodo-carboranes. *Inorg. Chem.*, 2010, V. 49, N. 22, p. 10627-10634.
63. M. F. Hawthorne, P. A. Wegner, Reconstruction of the 1,2-dicarboclovododecaborane(12) structure by boron-atom insertion with (3)-1,2-dicarbollide ions. *J. Am. Chem. Soc.*, 1968, V. 90, N. 4, p. 896-901.
64. Л. И. Захаркин, В. Н. Калинин, Синтез 3-баренового альдегида и 3-баренкарбоновой кислоты. *Изв. Акад. наук СССР, Сер. хим.*, 1968, N. 6, с.1423.
65. W. Chen, J. J. Rockwell, C. B. Knobler, D. E. Harwell, M. F. Hawthorne, Synthesis and characterization of *ortho*-3- and *meta*-2-substituted carboranes through a boron-insertion reaction, including the structure of the product of a double-insertion reaction. *Polyhedron*, 1999, V. 18, N. 12, p. 1725-1734.
66. A. V. Safronov, N. I. Shlyakhtina, M. F. Hawthorne, New approach to the synthesis of 3-alkyl-1,2-dicarboc-*closo*-dodecaboranes: Reaction of alkylchloroboranes with thallium dicarbollide. *Organometallics*, 2012, V. 31, N. 7, p. 2764-2769.
67. R. N. Grimes, Carboranes, Chapter 10. Icosahedral carboranes: 1,7-C₂B₁₀H₁₂ and 1,12-C₂B₁₀H₁₂. Academic Press: London, 2011, p. 541-674.
68. L. Eriksson, I. P. Beletskaya, V. I. Bregadze, I. B. Sivaev, S. Sjöberg, Palladium-catalyzed cross-coupling reactions of arylboronic acids and 2-*l-p*-carborane. *J. Organomet. Chem.*, 2002, V. 657, N. 1-2, p. 267-272.
69. L. Eriksson, K. J. Winberg, R. T. Claro, S. Sjöberg, Palladium-catalyzed Heck reactions of styrene derivatives and 2-iodo-*p*-carborane. *J. Org. Chem.*, 2003, V. 68, N. 9, p. 3569-3573.

70. I. P. Beletskaya, V. I. Bregadze, V. A. Ivushkin, P. Petrovskii, I. B. Sivaev, S. Sjöberg, G. G. Zhigareva, New B-substituted derivatives of *m*-carborane, *p*-carborane, and cobalt bis(1,2-dicarbollide) anion. *J. Organomet. Chem.*, 2004, V. 689, N. 18, p. 2920-2929.
71. I. P. Beletskaya, V. I. Bregadze, K. Z. Kabaytaev, G. G. Zhigareva, P. V. Petrovskii, I. V. Glukhov, Z. A. Starikova, Palladium-catalyzed amination of 2-iodo-*para*-carborane, *Organometallics*, 2007, V. 26, N. 9, P. 2340-2347.
72. S. N. Mukhin, K. Z. Kabaytaev, G. G. Zhigareva, I. V. Glukhov, Z. A. Starikova, V. I. Bregadze, I. P. Beletskaya, Catalytic amidation of 9-iodo-*m*-carborane and 2-iodo-*p*-carborane at a boron atom. *Organometallics*, 2008, V. 27, N. 22, p. 5937-5942.
73. K. Z. Kabaytaev, S. N. Mukhin, I. V. Glukhov, Z. A. Starikova, V. I. Bregadze, I. P. Beletskaya, Boron-oxygen bond formation by palladium-catalyzed etheration of 2-iodo-*para*-carborane. *Organometallics*, 2009, V. 28, N. 16, p. 4758-4763.
74. R. N. Grimes, Carboranes, Chapter 7. Eleven-vertex carboranes. Academic Press: London, 2011, p. 187-266.
75. F. P. Olsen, M. F. Hawthorne, Halodicarbaundecaborate(11) ions. *Inorg. Chem.*, 1965, V. 4, N. 12, p. 1839-1840.
76. R. H. Pak, R. R. Kane, C. B. Knobler, M. F. Hawthorne, Synthesis and structural characterization of $[(CH_3)_3NH][nido-9,11-I_2-7,8-C_2B_9H_{10}]$ and $[(CH_3)_3NH][nido-9-I-7,8-C_2B_9H_{11}]$. *Inorg. Chem.*, 1994, V. 33, N. 23, p. 5355-5357.
77. Л. И. Захаркин, В. В. Кобак, А. И. Ковредов, В. А. Антонович, Бромирование π-циклопентадиенил-π-(3)-1,2-дикарболлил железа(III) и его бромпроизводных. *Изв. Акад. наук СССР, Сер. хим.*, 1979, N. 9, с. 2122-2128.
78. E. C. Santos, A. B. Pinkerton, S. A. Kinkad, P. K. Hurlburt, S. A. Jasper, C. W. Sellers, J. C. Huffman, L. J. Todd, Synthesis of *nido*-9,11- X_2 -7,8- $C_2B_9H_{10}^-$ anions (X = Cl, Br or I) and the synthesis and structural characterization of $N(C_2H_5)_4[compo-3,3'-Co(4,7-Br_2-3,1,2-CoC_2B_9H_9)_2]$. *Polyhedron*, 2000, V. 19, N. 15, p. 1777-1781.
79. Л. И. Захаркин, В. А. Ольшевская, П. В. Петровский, Синтез солей 5-органов, 9-органов и 9,11-диорганов-*нидо*-7,8-дикарбаундекаборатов в реакциях кросс-сочетания. *Ж. общ. хим.*, 2000, Т. 70, N. 5, с. 728-732.
80. В. А. Братцев, С. П. Князев, В. И. Станко, Электрофильное ацилирование 1,2- и 1,7-дикарбаундекаборатов. *Ж. общ. хим.*, 1976, Т. 46, N. 6, с. 1419.

81. R. Frank, T. Grell, M. Hiller, E. Hey-Hawkins, Electrophilic substitution of the *nido*-dicarbaborate anion 7,8-*nido*-C₂B₉H₁₂⁻ with sulfenyl chlorides. *Dalton Trans.*, 2012, V. 41, N. 20, p. 6155-6161.
82. I. B. Sivaev, V. I. Bregadze, S. Sjöberg, Chemistry of *closo*-dodecaborate Anion [B₁₂H₁₂]²⁻: A review. *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 2002, V. 67, N. 6, p. 679-727.
83. И. Б. Сиваев, В. И. Брегадзе, Н. Т. Кузнецов, Производные *клозо*-додекаборат аниона и их использования в медицине. *Изв. Акад. наук, Серия хим.*, 2002, N. 8, с. 1256-1267.
84. W. H. Knoth, H. C. Miller, J. C. Sauer, J. H. Balthis, Y. T. Chia, E. L. Muetterties, Chemistry of boranes. IX. Halogenation of B₁₀H₁₀⁻² and B₁₂H₁₂⁻². *Inorg. Chem.*, 1964, V. 3, N. 2, p. 159-167.
85. O. Haeckel, W. Preetz, Darstellung und Kristallstrukturen von Dipyridiniomethan-Monohalogenohydro-*closo*-Dodecaboraten(2-), [(C₅H₅N)₂CH₂][B₁₂H₁₁X]; X = Cl, Br, I. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1995, B. 621, N. 9, z. 1454-1458.
86. T. Peymann, C. B. Knobler, M. F. Hawthorne, Synthesis of alkyl and aryl derivatives of *closo*-B₁₂H₁₂²⁻ by the palladium-catalyzed coupling of *closo*-B₁₂H₁₁I²⁻ with Grignard reagents. *Inorg. Chem.*, 1998, V. 37, N. 7, p. 1544-1548.
87. E. I. Tolpin, G. R. Wellum, S. A. Berley, Synthesis and chemistry of mercapto-undecahydro-*closo*-dodecaborate(2-). *Inorg. Chem.*, 1978, V. 17, N. 10, p. 2867-2873.
88. M. Komura, K. Aono, K. Nagasawa, S. Sumimoto, A convenient preparation of ¹⁰B-enriched B₁₂H₁₁SH²⁻, an agent for neutron capture therapy. *Chem. Express*, 1987, V. 2, N. 3, p. 173-176.
89. Jpn. Pat. 50-92897, Новый метод синтеза лечебного препарата для использования в лучевой терапии опухолей мозга (1975).
90. А.с. СССР 1328290, Способ получения меркаптоундекагидрододекабората цезия (1985).
91. V. A. Brattsev, J. H. Morris, A new method for the preparation of Na₂B₁₂H₁₁SH from thiourea derivative B₁₂H₁₁SC(NH₂)₂ via electrochemical synthesis of the later, In: *Advances in Neutron Capture Therapy, Vol.II, Chemistry and Biology*, (Ed. B. Larsson, J. Crawford, R. Weinreich). Elsevier Science B.V., Amsterdam, 1997, p. 51-55.
92. В. А. Братцев, Дж. Х. Моррис, Э. Л. Гуркова, П. А. Стороженко, Синтез препарата BSH из ¹⁰B₁₂H₁₂²⁻ и производного тиомочевины [(NH₂)₂CS]₂²⁺.

Получение лекарственной формы ^{10}B SH для БНЗТ. *Росс. биотерап. ж.*, 2006, Т. 5, N. 1, с. 35-36.

93. D. Cabel, D. Moller, S. Harfst, J. Rösler, H. Ketz, Synthesis of S-alkyl and S-acyl derivatives of mercaptoundecahydrododecaborate, a possible boron carrier for neutron capture therapy. *Inorg. Chem.*, 1993, V. 32, N. 11, p. 2276-2278.
94. D. Gabel, S. Harfst, D. Moller, H. Ketz, T. Peymann, J. Rösler, Preparation and purification of $\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{SH}^{2-}$ S-containing compounds for boron neutron capture therapy, In: *Current Topics in the Chemistry of Boron*. (Ed. G. Kabalka). Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1994, p. 161-164.
95. A. Raitzig, S. Ruf, D. Gabel, Synthesis of boronated porphyrins with different hydrophobicity, In: *Advances in Neutron Capture Therapy, Vol. II, Chemistry and Biology*, (Ed. B. Larsson, J. Crawford, R. Weinreich). Elsevier Science B.V., Amsterdam, 1997, p. 62-65.
96. M. Ratajski, J. Osterloh, D. Gabel, Boron-containing chlorins and tetraazaporphyrins: Synthesis and cell uptake of boronated pyropheophorbide a derivatives. *Anti-Cancer Agents Med. Chem.*, 2006, V. 6, N. 2, p. 159-166.
97. M.-S. Koo, T. Ozawa, R. A. Santos, K. R. Lamborn, A. W. Bollen, D. F. Deen, S. B. Kahl, Synthesis and comparative toxicology of a series of polyhedral borane anion-substituted tetraphenyl porphyrins. *J. Med. Chem.*, 2007, V. 50, N. 4, p. 820-827.
98. M. E. El-Zaria, H. S. Ban, H. Nakamura, Boron-containing protoporphyrin IX derivatives and their modification for boron neutron capture therapy: Synthesis, characterization, and comparative *in vitro* toxicity evaluation. *Chem. Eur. J.*, 2010, V. 16, N. 5, p. 1543-1552.
99. M. E. El-Zaria, H. Nakamura, New strategy for synthesis of mercaptoundecahydrododecaborate derivatives *via* click chemistry: Possible boron carriers and visualization in cells for neutron capture therapy. *Inorg. Chem.*, 2009, V. 48, N. 24, p. 11896-11902.
100. R. G. Kultyshev, J. Liu, E. A. Meyers, S. G. Shore, Synthesis and characterization of sulfide, sulfide-sulfonium, and bissulfide derivatives of $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$. Additivity of Me_2S and MeS- substituent effects in ^{11}B NMR spectra of disubstituted icosahedral boron clusters. *Inorg. Chem.*, 2000, V. 39, N. 15, p. 3333-3341.
101. B. Lechtenberg, D. Gabel, Synthesis of a $(\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{S})^{2-}$ containing glucuronoside as potential produg for BNCT. *J. Organomet. Chem.*, 2005, V. 690, N. 11, p. 2780-2782.

102. E. Justus, D. Awad, M. Hohnholt, T. Schaffran, K. Edwards, G. Karlsson, L. Damian, D. Gabel, Synthesis, liposomal preparation, and *in vitro* toxicity of two novel dodecaborate cluster lipids for boron neutron capture therapy. *Bioconjugate Chem.*, 2007, V. 18, N.4, p. 1287-1293.
103. J.-D. Lee, M. Ueno, Y. Miyajima, H. Nakamura, Synthesis of boron cluster lipids: *closo*-Dodecaborate as an alternative hydrophilic function of boronated liposomes for neutron capture therapy. *Org. Lett.*, 2007, V. 9, N. 2, p. 323-326.
104. H. Nakamura, N. Ueda, H. S. Ban, M. Ueno, S. Tachikawa, Design and synthesis of fluorescence-labeled *closo*-dodecaborate lipid: Its liposome formation and *in vitro* imaging targeting of tumors for boron neutron capture therapy. *Org. Biomol. Chem.*, 2012, V. 10, N. 7, p. 1374-1380.
105. H. Nakamura, M. Ueno, J.-D. Lee, H. S. Ban, E. Justus, P. Fan, D. Gabel, Synthesis of dodecaborate-conjugated cholesterols for efficient boron delivery in neutron capture therapy. *Tetrahedron Lett.*, 2007, V. 48, N. 18, p. 3151-3154.
106. E. Justus, D. T. Izteleuova, A. V. Kasantsev, M. M. Axartov, E. Lork, D. Gabel, Preparation of carboranyl and dodecaborate derivatives of coumarin. *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 2007, V. 72, N. 12, p. 1740-1754.
107. S. Körbe, P. J. Schreiber, J. Michl, Chemistry of the carba-*closo*-dodecaborate(-) anion, $\text{CB}_{11}\text{H}_{12}^-$. *Chem. Rev.*, 2006, V. 106, N. 12, p. 5208-5249.
108. C. Douvris, J. Michl, Update 1 of: Chemistry of the carba-*closo*-dodecaborate(-) anion, $\text{CB}_{11}\text{H}_{12}^-$. *Chem. Rev.*, 2013, V. 113, N. 10, p. PR179-PR233.
109. R. N. Grimes, Carboranes, Chapter 8. Icosahedral carboranes: *Closo*- CB_{11} clusters. Academic Press: London, 2011, p. 267-299.
110. S. Körbe, D. B. Sowers, A. Franken, J. Michl, Preparation of 1-*p*-halophenyl and 1-*p*-biphenyl substituted monocarbadodecaborate anions [*closo*-1-Ar- $\text{CB}_{11}\text{H}_{11}$]⁻ by Insertion of arylhalocarbenes into [*nido*- $\text{B}_{11}\text{H}_{14}$]⁻. *Inorg. Chem.*, 2004, V. 43, N. 25, p. 8158-8161.
111. T. Jelínek, J. Plesáček, S. Heráňánek, B. Štíbr, Chemistry of compounds with the 1-carba-*closo*-dodecaborane(12) framework. *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 1986, V. 51, N. 4, p. 819-829.
112. I. B. Sivaev, V. I. Bregadze, Chemistry of cobalt bis(dicarbollides). A review. *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 1999, V. 64, N. 5, p. 783-805.
113. R. M. Chamberlin, B. L. Scott, M. M. Melo, K. D. Abney, Butyllithium deprotonation vs alkali metal reduction of cobalt dicarbollide: A new synthetic route to C-substituted derivatives. *Inorg. Chem.*, 1997, V. 36, N. 5, p. 809-817.

114. S. A. Fino, K. A. Benwitz, K. M. Sullivan, D. L. LaMar, K. M. Stroup, S. M. Giles, G. J. Balaich, Condensation polymerization of cobalt dicarbollide dicarboxylic acid. *Inorg. Chem.*, 1997, V. 36, N. 20, p. 4604-4606.
115. B. Grüner, P. Švec, V. Šícha, Z. Padělková, Direct and facile synthesis of carbon substituted alkylhydroxy derivatives of cobalt bis(1,2-dicarbollide), versatile building blocks for synthetic purposes. *Dalton Trans.*, 2012, V. 41, N. 25, p. 7498-7512.
116. J. Nekvinda, V. Šícha, D. Hnyk, B. Grüner, Synthesis, characterisation and some chemistry of C- and B-substituted carboxylic acids of cobalt bis(dicarbollide). *Dalton Trans.*, 2014, V. 42, N. 13, p. 5106-5120.
117. В. И. Брегадзе, С. В. Тимофеев, И. Б. Сиваев, И. А. Лобанова, Реакции замещения при атомах бора в металлокарборанах. *Усп. хим.*, 2004, Т. 73, N. 5, с. 470-491.
118. L. Mátel, F. Macášek, P. Rajec, S. Heřmánek, J. Plešek, B-Halogen derivatives of the bis(1,2-dicarbollyl)cobalt(III) anion. *Polyhedron*, 1982, V. 1, N. 6, p. 511-519.
119. I. Rojo, F. Teixidor, C. Viñas, R. Kivekäs, R. Sillanpää, Relevance of the electronegativity of boron in η^5 -coordinating ligands: Regioselective monoalkylation and monoarylation in cobaltabisdicarbollide $[3,3'\text{-Co}(1,2\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})_2]^-$ clusters. *Chem. Eur. J.*, 2003, V. 9, N. 18, p. 4311-4323.
120. I. P. Beletskaya, V. I. Bregadze, V. A. Ivushkin, P. V. Petrovskii, I. B. Sivaev, S. Sjöberg, G. G. Zhigareva, New B-substituted derivatives of *m*-carborane, *p*-carborane, and cobalt bis(1,2-dicarbollide) anion. *J. Organomet. Chem.*, 2004, V. 689, N. 18, p. 2920-2929.
121. P. Farràs, D. Olid-Britos, C. Viñas, F. Teixidor, Unprecedented B-H activation through Pd-catalysed B-C_{vinyl} bond coupling on borane systems. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2011, N. 18, p. 2525-2532.
122. V. Šícha, J. Plešek, M. Kvíčalová, I. Císařová, B. Grüner, Boron(8) substituted nitrilium and ammonium derivatives, versatile cobalt bis(1,2-dicarbollide) building blocks for synthetic purposes. *Dalton Trans.*, 2009, N. 5, p. 851-860.
123. I. B. Sivaev, A. V. Prikaznov, D. Naoufal, Fifty years of the *closo*-decaborate anion chemistry. *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 2010, V. 75, N. 11, p. 1149-1199.
124. K. Yu. Zhizhin, A. P. Zhdanov, N. T. Kuznetsov, Derivatives of *closo*-decaborate anion $[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^{2-}$ with *exo*-polyhedral substituents. *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2010, V. 55, N. 14, p. 2089-2127.

125. M. F. Hawthorne, F. P. Olsen, Reaction of $B_{10}H_{10}^{-2}$ with aryldiazonium salts. *J. Am. Chem. Soc.*, 1965, V. 87, N. 11, p. 2366-2372.
126. R. N. Leyden, M. F. Hawthorne, Synthesis of diazonium derivatives of decahydro-decaborate(2-) from arylazo intermediates. *Inorg. Chem.*, 1975, V. 14, N. 10, p. 2444-2446.
127. D. Naoufal, B. Grüner, B. Bonnetot, H. Mongeot, Replacement of the nitrogen of $[1-N_2B_{10}H_9]^-$ by amines or nitriles, a route to hydrophobic monoanions. *Polyhedron*, 1999, V.18, N. 7, p. 931-939.
128. R. N. Grimes, Carboranes, Chapter 6. Ten-vertex carboranes. Academic Press: London, 2011, p. 145-185.
129. B. Brellochs, New routes to carboranes, In: Contemporary Boron Chemistry (Eds: M. G. Davidson, A. K. Hughes, T. B. Marder, K. Wade). Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2000, p. 212-214.
130. A. Franken, C. A. Kilner, M. Thornton-Pett, J. D. Kennedy, Polyhedral monocarbaborane chemistry. A review of recent developments among C-aryl monocarbaborane systems. *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 2002, V. 67, N. 7, p. 869-912.
131. I. B. Sivaev, Z. A. Starikova, P. V. Petrovskii, V. I. Bregadze, S. Sjöberg, The synthesis of functional derivatives of the $[1-CB_9H_{10}]^-$ anion by Brellochs reaction. *J. Organomet. Chem.*, 2005, V. 690, N. 11, p. 2790-2795.
132. V. I. Bragin, A. A. Korlyukov, P. V. Petrovskii, I. B. Sivaev, V. I. Bregadze, Synthesis and structure of fluorophenyl derivatives of the 10-vertex monocarbaborane anions $[1-CB_9H_{10}]^-$ and $[2-CB_9H_{10}]^-$. *J. Fluor. Chem.*, 2012, V. 142, p. 14-18.
133. A. Franken, C. A. Kilner, J. D. Kennedy, Monocarbaborane anion chemistry: Use of an anilinyll residue as an anchor group for the construction of rod-like monocarbaboranyl diazo and imino compounds. *Inorg. Chem. Commun.*, 2003, V. 6, N. 8, p. 1104-1108.
134. W. R. Hertler, M. S. Raasch, Chemistry of boranes. XIV. Amination of $B_{10}H_{10}^{-2}$ and $B_{12}H_{12}^{-2}$ with hydroxylamine-O-sulfonic acid. *J. Am. Chem. Soc.*, 1964, V. 86, N. 18, p. 3661-3668.
135. B. Grüner, B. Bonnetot, H. Mongeot, Synthesis of *N*- and *B*-substituted derivatives of *closo*-amino-undecahydro-dodecaborate(1-) anion. *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 1997, V. 62, N. 8, p. 1185-1204.

136. T. Peymann, E. Lork, M. Schmidt, H. Nöth, D. Gabel, *N*-Alkylation of Ammine-Undecahydro-*closo*-dodecaborate(1-). *Chem. Ber.*, 1997, V. 130, N. 6, p. 795-799.
137. E. Justus, A. Vöge, D. Gabel, *N*-Alkylation of ammonioundecahydro-*closo*-dodecaborate(1-) for the preparation of anions for ionic liquids. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2008, N. 33, p. 5245-5250.
138. E. Justus, K. Rischka, J. F. Wishart, K. Werner, D. Gabel, Trialkylammoniododecaborates: Anion for ionic liquids with potassium, lithium and protons as cations. *Chem. Eur. J.*, 2008, V. 14, N. 6, p. 1918-1923.
139. M. E. El-Zaria, A. R. Genady, H. Nakamura, Synthesis of triazolyl methyl-substituted amino- and oxy-undecahydrododecaborates for potential application in boron neutron capture therapy. *New J. Chem.*, 2010, V. 34, N. 8, p. 1612-1622.
140. T. Nakagawa, K. Aono, Syntheses of chlorpromazine undecahydrododecaborate and nonahydrodecaborate - promising agents for neutron capture therapy of malignant melanoma. *Chem. Pharm. Bull.*, 1976, V. 24, N. 4, p. 778-781.
141. Я. З. Волошин, О. А. Варзацкий, К. Ю. Жижин, Н. Т. Кузнецов, Ю. Н. Бубнов, Клеточные комплексы как «молекулярная платформа» для сборки полифункциональных и многоцентровых систем: синтез первого *клозо*-борат-содержащего клатрохелата железа (II). *Изв. Акад. наук, Сер. хим.*, 2006, N. 1, с. 21-24.
142. I. B. Sivaev, A. B. Bruskin, V. V. Nesterov, M. Yu. Antipin, V. I. Bregadze, S. Sjöberg, Synthesis of Schiff bases derived from the ammoniaundecahydro-*closo*-dodecaborate(1-) anion, $[B_{12}H_{11}NH=CHR]^-$, and their reduction into monosubstituted amines $[B_{12}H_{11}NH_2CH_2R]^-$: A new route to water soluble agents for BNCT. *Inorg. Chem.*, 1999, V. 38, N. 25, p. 5887-5893.
143. C. Nachtigal, O. Haeckel, W. Preetz, Darstellung und Kristallstrukturen von $[P(C_6H_5)_4][1-(NH_3)B_{10}H_9]$ und $Cs[(NH_3)B_{12}H_{11}] \cdot 2CH_3OH$. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1997, B. 623, N. 9, z. 1385-1388.
144. А. В. Агафонов, Л. А. Бутман, К. А. Солнцев, А. А. Винокуров, Н. А. Жукова, Н. Т. Кузнецов, Синтез и изучение солей аниона $B_{12}H_{11}NEt_3^-$. *Ж. неорган. хим.*, 1982, Т. 27, N. 1, с. 63-70.
145. G. F. Mitchell, A. J. Welch, The structure of tetramethylammonium undecahydro-(triethylamine)[I_h -(1551)- Δ^{20} -*closo*]dodecaborate(1-). *Acta Cryst., Sect. C*, 1986, V. 42, N. 1, p. 101-103.
146. M. Elrington, N. N. Greenwood, J. D. Kennedy, M. Thornton-Pett, Ruthenium(II) complexes of *closo*-dodecaboranyl anions and the molecular structure of the *pileo*

- thirteen-vertex ruthenaborane [(PPh₃)₂ClRuB₁₂H₁₁(NEt₃)]. *Dalton Trans.*, 1987, N. 2, p. 451-456.
147. T. Koch, W. Preetz, Darstellung, ¹¹B-, ¹³C-, ¹H-NMR und Schwingungsspektren von 2,2'-Bipyridylundecahydro-*closo*-dodecaborat(1-) sowie Kristallstruktur von (Ph₄As)[(2,2'-C₁₀H₈N₂)B₁₂H₁₁]*CH₃CN. *Z. Naturforsch., Teil B., J. Chem. Sci.*, 1997, B. 52, N. 10, z. 1165-1168.
 148. T. Koch, W. Preetz, Darstellung, ¹¹B-, ¹H-NMR und Schwingungsspektren von 4-Aminopyridylundecahydro-*closo*-dodecaborat(1-) sowie Kristallstruktur von (Ph₄As)[(4-(NH)-C₅H₄N)B₁₂H₁₁]*2CH₃CN. *Z. Naturforsch., Teil B., J. Chem. Sci.*, 1997, B. 52, N. 8, z. 939-942.
 149. F. H. Allen, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen, R. Taylor, Typical interatomic distances: organic compounds, In: *International Tables for Crystallography*, Vol. C, 2006, p. 790-811.
 150. I. B. Sivaev, A. V. Prikaznov, S. A. Anufriev, On relative electronic effects of polyhedral boron hydrides. *J. Organomet. Chem.*, 2013, V. 747, p. 254-256.
 151. A. Bruskin, I. Sivaev, M. Persson, H. Lundqvist, J. Carlsson, S. Sjöberg, V. Tolmachev, Radiobromination of monoclonal antibody using potassium [⁷⁶Br]-(4-isothiocyanato-benzyl-ammonio)-bromo-decahydro-*closo*-dodecaborate (Bromo-DABI). *Nucl. Med. Biol.*, 2004, V. 31, N. 2, p. 205-211.
 152. A. Orlova, A. Bruskin, I. Sivaev, S. Sjöberg, H. Lundqvist, V. Tolmachev, Radioiodination of monoclonal antibody using potassium [¹²⁵I]-(4-isothiocyanatobenzyl-ammonio)-iodo-decahydro-*closo*-dodecaborate (Iodo-DABI). *Anticancer Res.*, 2006, V. 26, N. 2A, p. 1217-1224.
 153. M. Persson, I. Sivaev, K. J. Winberg, L. Gedda, P.-U. Malmström, V. Tolmachev, *In vitro* evaluation of two polyhedral boron anion derivatives as linkers for attachment of radioiodine to the anti-HER2 monoclonal antibody trastuzumab. *Cancer Biother. Radiopharm.*, 2007, V. 22, N. 5, p. 585-596.
 154. J. Cheng, M. Persson, V. Tolmachev, I. Sivaev, A. Orlova, K. Kairemo, M. Anniko, Targeting of a head and neck squamous cell carcinoma xenograft model using the chimeric monoclonal antibody U36 radioiodinated with a *closo*-dodecaborate-containing linker. *Acta Otolaryngol.*, 2004, V. 124, N. 9, p. 1078-1085.
 155. R. Bernard, D. Cornu, P. L. Baldeck, J. Časlavsky, J.-M. Letoffe, J.-P. Scharff, P. Miele, Synthesis, characterization and optical properties of π-conjugated systems incorporating *closo*-dodecaborate clusters: new potential candidates for two-photon absorption processes, *Dalton Trans.*, 2005, N. 18, p. 3065-3071.

156. R. Bernard, D. Cornu, J.-P. Scharff, R. Chiriac, P. Miele, Synthesis, characterization, and UV-vis linear absorption of centrosymmetric π -systems incorporating *closo*-dodecaborate clusters. *Inorg. Chem.*, 2006, V. 45, N. 21, p. 8743-8748.
157. R. Bernard, C. Barsu, P. L. Baldeck, C. Andraud, D. Cornu, J.-P. Scharff, P. Miele, Synthesis, and two photon absorption properties of 7,7'-(iminundecahydro-*closo*-dodecaborate)-9,9'-(dihexyl)-2,2'-bifluorene. *Chem. Commun.*, 2008, N. 32, p. 3762-3764.
158. I. B. Sivaev, N. A. Votnova, V. I. Bragin, Z. A. Starikova, L. V. Goeva, V. I. Bregadze, S. Sjöberg, Synthesis and derivatization of the 2-amino-*closo*-decaborate anion $[2-B_{10}H_9NH_3]^-$. *J. Organomet. Chem.*, 2002, V. 657, N. 1-2, p. 163-170.
159. О. А. Реутов, А. Л. Курц, К. П. Бутин, Органическая химия, Т. 3, БИНОМ. Лаборатория знаний, Москва, 2010, с. 253.
160. R. A. Michelin, M. Mozzon, R. Bertani, Reactions of transition metal-coordinated nitriles. *Coord. Chem. Rev.*, 1996, V. 147, p. 299-338.
161. V. Yu. Kukushkin, A. J. L. Pombeiro, Additions to metal-activated organonitriles. *Chem. Rev.*, 2002, V. 102, N. 5, p. 1771-1802.
162. D. Dou, I. J. Mavunkal, J. A. K. Bauer, C. B. Knobler, M. F. Hawthorne, S. G. Shore, Synthesis and structure of triethylammonium 2-(acetonitrile)nonahydro-*closo*-decaborate(1-). *Inorg. Chem.*, 1994, V. 33, N. 26, p. 6432-6434.
163. J. C. Jochims, R. Abu-El-Halawa, I. Jibril, G. Huttner, Amino-substituted 2-azaallenium salts. *Chem. Ber.*, 1984, V. 117, N. 5, p. 1900-1912.
164. B. L. Booth, K. O. Jibodu, M. F. J. R. P. Proença, The chemistry of nitrilium salts. Part 2. The preparation of nitrilium trifluoromethanesulphonate salts and their reactions with some oxygen and sulphur nucleophiles. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1983, p. 1067-1073.
165. C. Bergquist, B. M. Bridgewater, C. J. Harlan, J. R. Norton, R. A. Friesner, G. Parkin, Aqua, alcohol, and acetonitrile adducts of tris(perfluorophenyl)borane: Evaluation of Brønsted acidity and ligand lability with experimental and computational methods. *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, V. 122, N. 43, p. 10581-10590.
166. U. Siriwardane, S. S. C. Chu, N. S. Hosmane, G. Zhang, W. Zhu, H. Zhu, A tautomeric form of tetraethylammonium 1-acrylamidononahydro-*closo*-decaborate(1-). *Acta Cryst., Sect. C*, 1989, V. 45, N. 2, p. 294-297.

167. И. Н. Полякова, К. Ю. Жижин, Н. Т. Кузнецов, Кристаллическая структура 2- $\{[(Z)\text{-гидрокси(фенил)метилден}]\text{аммоний}\}$ нонагидро-к closo-декабората тетрафенил-фосфония. Внутримолекулярная водородная связь O-H...B₃ в анионе [B₁₀H₉NHC(OH)Ph]⁻. *Кристаллография*, 2007, Т. 52, N. 2, с. 287-289.
168. А. П. Жданов, М. В. Лисовский, Л. В. Гоева, Г. А. Разгоняева, И. Н. Полякова, К. Ю. Жижин, Н. Т. Кузнецов, Нуклеофильное присоединение спиртов к кратным связям C-N нитрилевого заместителя в анионе [2-B₁₀H₉(N≡CMe)]⁻. *Изв. Акад. наук, Сер. хим.*, 2009, N. 8, с. 1643-1649.
169. А. П. Жданов, И. Н. Полякова, Г. А. Разгоняева, К. Ю. Жижин, Н. Т. Кузнецов, Реакции нуклеофильного присоединения первичных аминов к нитрилевному производному closo-декаборатного аниона [2-B₁₀H₉(N≡CCH₃)]⁻. *Ж. неорган. хим.*, 2011, Т. 56, N. 6, с. 903-911.
170. T. D. Getman, R. L. Luck, C. Cienkus, 2-[(1-[[3-(Dimethylazaniumyl)propyl]-methylamino]ethylidene)azaniumyl]nonahydro-closo-decaborate dimethyl sulfoxide disolvate. *Acta Cryst., Sect. E*, 2011, V. 67, N. 12, p. o1682-o1683.
171. A. L. Mindich, N. A. Bokach, M. L. Kuznetsov, M. Haukka, A. P. Zhdanov, K. Yu. Zhizhin, S. A. Miltsov, N. T. Kuznetsov, V. Yu. Kukushkin, Coupling of azomethine ylides with nitrilium derivatives of closo-decaborate clusters: A synthetic and theoretical study. *ChemPlusChem*, 2012, V. 77, N. 12, p. 1075-1086.
172. A. L. Mindich, N. A. Bokach, F. M. Dolgushin, M. Haukka, L. A. Lisitsyn, A. P. Zhdanov, K. Yu. Zhizhin, S. A. Miltsov, N. T. Kuznetsov, V. Yu. Kukushkin, 1,3-Dipolar cycloaddition of nitrones to a nitrile functionality in closo-decaborate clusters: A novel reactivity mode for the borylated C≡N group. *Organometallics*, 2012, V. 31, N. 5, p. 1716-1724.
173. A. L. Mindich, N. A. Bokach, M. L. Kuznetsov, G. L. Starova, A. P. Zhdanov, K. Yu. Zhizhin, S. A. Miltsov, N. T. Kuznetsov, V. Yu. Kukushkin, Borylated tetrazoles from cycloaddition of azide anions to nitrilium derivatives of closo-decaborate clusters. *Organometallics*, 2013, V. 32, N. 21, p. 6576-6586.
174. K. C. John, A. Kaczmarczyk, A. H. Soloway, The alkylation and acylation of B₁₀H₉NH₃⁻. *J. Med. Chem.*, 1969, V. 12, N. 1, p. 54-57.
175. И. Б. Сиваев, В. И. Брагин, В. И. Брегадзе, Н. А. Вотинова, С. Шеберг, Синтез оснований Шиффа и бензиламинопроизводных на основе аниона [1-B₁₀H₉NH₃]⁻. *Изв. Акад. наук, Сер. хим.*, 2004, N. 9, с. 2004-2007.
176. Л. И. Захаркин, Д. Д. Сулайманкулова, И. В. Писарева, Получение натриевой соли 1-аминодекагидродекабората каталитическим восстановлением

- натриевой соли 1-фенилазодекагидродекабората. *Металлоорган. хим.*, 1990, Т. 3, N. 4, с. 910-912.
177. T. Peymann, C. B. Knobler, M. F. Hawthorne, A study of the sequential acid-catalyzed hydroxylation of dodecahydro-*closo*-dodecaborate(2-). *Inorg. Chem.*, 2000, V. 39, N. 6, p. 1163-1170.
 178. U. Krause, W. Preetz, Darstellung und spektroskopische Charakterisierung von Carboxylatododecabraten. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1995, B. 621, N. 4, z. 516-524.
 179. А. А. Семиошкин, П. В. Петровский, И. Б. Сиваев, Э. Г. Баландина, В. И. Брегадзе, Синтез и спектры ЯМР гидроксиундекагидро-*клозо*-додекабората $[B_{12}H_{11}OH]^{2-}$ и его ацилпроизводных. *Изв. Акад. наук, Сер. хим.*, 1996, N. 3, с. 722-725.
 180. T. Peymann, E. Lork, D. Gabel, Hydroxoundeca-*closo*-dodecaborate(2-) as a nucleophile. Preparation and structural characterization of O-alkyl and O-acyl derivatives of hydroxoundeca-*closo*-dodecaborate(2-). *Inorg. Chem.*, 1996, V. 35, N. 5, p. 1355-1360.
 181. O. Haackel, W. Preetz, Reaktionen von $[B_{12}H_{12-n}(OH)_n]^{2-}$, $n = 1, 2$ mit Säuredichloriden und Kristallstruktur von $Cs_2[1,2-B_{12}H_{10}(ox)] \cdot 2CH_3OH$. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1998, B. 624, N. 7, z. 1089-1094.
 182. I. B. Sivaev, S. Sjöberg, V. I. Bregadze, D. Gabel, Synthesis of alkoxy derivatives of dodecahydro-*closo*-dodecaborate anion $[B_{12}H_{12}]^{2-}$. *Tetrahedron Lett.*, 1999, V. 40, N. 17, p. 3451-3454.
 183. К. Ю. Жижин, О. О. Вовк, Е. А. Малинина, В. Н. Мустяца, Л. В. Гоева, И. Н. Полякова, Н. Т. Кузнецов, Взаимодействие декагидро-*клозо*-декаборатного аниона(2-) с алифатическими карбоновыми кислотами. *Коорд. хим.*, 2001, Т. 27, N. 9, с. 653-658.
 184. W. H. Knoch, J. C. Sauer, D. C. England, W. R. Hertler, E. L. Muetterties, Chemistry of boranes. XIX. Derivative chemistry of $B_{10}H_{10}^{2-}$ and $B_{12}H_{12}^{2-}$. *J. Am. Chem. Soc.*, 1964, V. 86, N. 19, p. 3973-3983.
 185. К. Ю. Жижин, В. Н. Мустяца, Е. А. Малинина, И. Н. Полякова, Н. Т. Кузнецов, Взаимодействие анионов $B_{10}H_{10}^{2-}$ и $B_{10}H_{11}^-$ с *N,N*-диметилформамидом и *N*-метилпирролидоном. *Ж. неорган. хим.*, 2005, Т. 50, N. 1, с. 33-38.
 186. A. V. Prikaznov, V. I. Bragin, M. N. Davydova, I. B. Sivaev, V. I. Bregadze, Synthesis of alkoxy derivatives of decahydro-*closo*-decaborate anion. *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 2007, V. 72, N. 12, p. 1689-1696.

187. V. I. Bragin, I. B. Sivaev, V. I. Bregadze, N. A. Votnova, Synthesis of the 1-hydroxy-*closo*-decaborate anion $[1-B_{10}H_9OH]^{2-}$. *J. Organomet. Chem.*, 2005, V. 690, N. 11, p. 2847-2849.
188. P. Kaszynsky, S. Pakhomov, V. G. Young Jr., Investigations of electronic interactions between *closo*-boranes and triple-bonded substituents. *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 2002, V. 67, N. 7, p. 1061-1083.
189. И. Б. Сиваев, П. В. Петровский, А. М. Филин, Е. С. Шубина, В. И. Брегадзе, Региоселективный протон-дейтериевый обмен в анионе $[B_{10}H_{10}]^{2-}$. Синтез $[1,10-B_{10}H_8D_2]^{2-}$ и $[2,3,4,5,6,7,8,9-B_{10}H_2D_8]^{2-}$. *Изв. Акад. наук, Сер. хим.*, 2001, N. 6, с. 1065-1066.
190. I. B. Sivaev, V. I. Bragin, A. V. Prikaznov, P. V. Petrovskii, V. I. Bregadze, O. A. Filippov, T. A. Teplinskaya, A. A. Titov, E. S. Shubina, Study of proton-deuterium exchange in ten-vertex boron hydrides. *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 2007, V. 72, N. 12, P. 1725-1739.
191. A. A. Semioshkin, I. B. Sivaev, V. I. Bregadze, Cyclic oxonium derivatives of polyhedral boron hydrides and their synthetic applications. *Dalton Trans.*, 2008, N. 8, p. 977-992.
192. I. B. Sivaev, A. A. Semioshkin, V. I. Bregadze, New approach to incorporation of boron in tumor-seeking molecules. *Appl. Radiat. Isotop.*, 2009, V. 67, N. 7-8, Supl.1, p. S91-S93.
193. I. B. Sivaev, V. I. Bregadze, Cyclic oxonium derivatives as efficient synthetic tool for modification of polyhedral boron hydrides, In: *Boron Science: New Technologies and Applications*, (Ed. N. S. Hosmane). Taylor & Francis Books/CRC Press, 2011, p. 623-638.
194. D. C. Young, D. V. Howe, M. F. Hawthorne, Ligand derivatives of (3)-1,2-dicarba-dodecahydrounddecaborate (-1). *J. Am. Chem. Soc.*, 1969, V. 91, N. 4, p. 859-862.
195. Л. И. Захаркин, В. Н. Калинин, Г. Г. Жигарева, Окисление сулемой анионов дикарба-додекагидрониодоундекабората в тетрагидрофуране и пиридине. *Изв. Акад. наук СССР, Сер.хим.*, 1979, N. 10, с.2376-2377.
196. J. Plešek, T. Jelinek, F. Mareš, S. Heřmanek, Unique dialkylsulfonio-methylation of the $7,8-C_2B_9H_{12}^-$ ion to the $9-R_2S-CH_2-7,8-C_2B_9H_{11}$ zwitterions by formaldehyde and dialkyl sulfides. General synthesis of the compounds $10-R_2E-7,8-C_2B_9H_{11}$ (E = O, S). *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 1993, V. 58, N. 7, p. 1534-1547.

197. M. Yu. Stogniy, E. N. Abramova, I. A. Lobanova, I. B. Sivaev, V. I. Bragin, P. V. Petrovskii, V. N. Tsupreva, O. V. Sorokina, V. I. Bregadze, Synthesis of functional derivatives of 7,8-dicarba-*nido*-undecaborate anion by ring-opening of its cyclic oxonium derivatives. *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 2007, V. 72, N. 12, p. 1676-1688.
198. P. Řzačova, J. Pokorna, J. Brynda, M. Kozáček, P. Cígler, M. Lepsák, J. Fanfrlík, J. Růžáček, K. G. Šasáková, I. Siegllová, J. Plesáček, V. Šícha, B. Grušner, H. Oberwinkler, J. Sedláček, H.-G. Krausslich, P. Hobza, V. Král, J. Konvalinka, Design of HIV protease inhibitors based on inorganic polyhedral metallocarboranes. *J. Med. Chem.*, 2009, V. 52, N. 22, p. 7132-7141.
199. М. Ю. Стогний, И. Б. Сиваев, Ю. Б. Малышева, В. И. Брегадзе, Синтез тетрагидро-пиранового оксониевого производного 7,8-дикарба-*нудо*-ундекаборатного аниона $[10-C_5H_{10}O-7,8-C_2B_9H_{11}]$. *Вест. НГУ им. Н.И. Лобачевского*, 2013, N. 4(1), с. 115-117.
200. I. B. Sivaev, A. A. Semioshkin, B. Brellochs, S. Sjöberg, V. I. Bregadze, Synthesis of oxonium derivatives of the dodecahydro-*closo*-dodecaborate anion $[B_{12}H_{12}]^{2-}$. Tetramethylene oxonium derivative of $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ as a convenient precursor for the synthesis of functional compounds for boron neutron capture therapy. *Polyhedron*, 2000, V. 19, N. 6, p. 627-632.
201. I. B. Sivaev, N. Yu. Kulikova, E. A. Nizhnik, M. V. Vichuzhanin, Z. A. Starikova, A. A. Semioshkin, V. I. Bregadze, Practical synthesis of 1,4-dioxane derivative of the *closo*-dodecaborate anion and its ring opening with acetylenic alkoxides. *J. Organomet. Chem.*, 2008, V. 693, N. 3, p. 519-525.
202. J. Plešek, S. Heřmanek, A. Franken, I. Čisarova, C. Nachtigal, Dimethyl sulfate induced nucleophilic substitution of the [bis(1,2-dicarbollido)-3-cobalt(1-)]ate ion. Syntheses, properties and structures of its 8,8'- μ -sulfato, 8-phenyl and 8-dioxane derivatives. *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 1997, V. 62, N. 1, p. 47-56.
203. F. Teixidor, J. Pedrajas, I. Rojo, C. Viñas, R. Kivekäs, R. Sillanpää, I. Sivaev, V. Bregadze, S. Sjöberg, Chameleonic capacity of $[3,3'-Co(1,2-C_2B_9H_{11})_2]^-$ in coordination. Generation of the highly uncommon S(thioether)-Na bond. *Organometallics*, 2003, V. 22, N. 17, p. 3414-3423.
204. J. Llop, C. Masalles, C. Viñas, F. Teixidor, R. Sillanpää, R. Kivekäs, The $[3,3'-Co(1,2-C_2B_9H_{11})_2]^-$ anion as a platform for new materials: synthesis of its functionalized monosubstituted derivatives incorporating synthons for conducting organic polymers. *Dalton Trans.*, 2003, N. 4, p. 556-561.

205. К. Ю. Жижин, В. Н. Мустьяца, Е. А. Малинина, Н. А. Вотинова, Е. Ю. Матвеев, Л. В. Гоева, И. Н. Полякова, Н. Т. Кузнецов, Взаимодействие клозо-декаборатного аниона $B_{10}H_{10}^{2-}$ с простыми циклическими эфирами. *Ж. неорг. хим.*, 2004, Т.49, N. 2, с. 221-230.
206. С. С. Акимов, Е. Ю. Матвеев, Г. А. Разгоняева, Л. И. Очертянова, Н. А. Вотинова, К. Ю. Жижин, Н. Т. Кузнецов, Новый препаративный метод получения оксониевых производных декагидро-клозо-декаборатного аниона. *Изв. Акад. наук, Сер. хим.*, 2010, N. 2, с. 364-366.
207. R. Bernard, D. Cornu, M. Perrin, J.-P. Schaff, P. Miele, Synthesis and X-ray structural characterisation of the tetramethylene oxonium derivative of the hydrodecaborate anion. A versatile route for derivative chemistry of $[B_{10}H_{10}]^{2-}$. *J. Organomet. Chem.*, 2004, V. 689, N. 16, p. 2581-2585.
208. В. М. Ретивов, Е. Ю. Матвеев, М. В. Лисовский, Г. А. Разгоняева, Л. И. Очертянова, К. Ю. Жижин, Н. Т. Кузнецов, Нуклеофильное замещение в клозо-декаборатном анионе $[B_{10}H_{10}]^{2-}$, протекающее при участии карбокатионов. *Изв. Акад. наук, Сер. хим.*, 2010, N. 3, с. 538-543.
209. V. Gutmann, Solvent effects on the reactivities of organometallic compounds. *Coord. Chem. Rev.*, 1976, V. 18, N. 2, p. 225-255.
210. H. Meerwein, G. Hinz, G. Hofmann, E. Kroning, E. Pfeil, Über Tertiäre Oxoniumsalze. I. *J. Prakt. Chem.*, 1937, B. 147, N. 10-12, z. 257-285.
211. В. Г. Граник, Б. М. Пятин, Р. Г. Глушков, Химия фторборатов триалкилоксония. *Усп. хим.*, 1971, Т. 40, N. 9, с. 1593-1620.
212. G. Wittig, A. Rückert, Über Komplexbildung mit Triphenylbor (II). *Justus Liebigs Ann. Chem.*, 1950, B. 566, N. 2, z. 101-113.
213. G. C. Welch, J. D. Masuda, D. W. Stephan, Phosphonium-borate zwitterions, anionic phosphines, and dianionic phosphonium-dialkoxides via tetrahydrofuran ring-opening reactions. *Inorg. Chem.*, 2006, V. 45, N. 2, p. 478-480.
214. B. Birkmann, T. Voss, S. J. Geier, M. Ullrich, G. Kehr, G. Erker, D. W. Stephan, Frustrated Lewis pairs and ring-opening of THF, dioxane, and thioxane. *Organometallics*, 2010, V. 29, N. 21, p. 5310-5319.
215. P. Selucky, J. Plešek, J. Rais, M. Kyrš, L. Kadlecova, Extraction of fission products into nitrobenzene with dicobalt tris-dicarbollide and ethyleneoxy-substituted cobalt bis-dicarbollide. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 1991, V. 149, N. 1, p. 131-140.

216. T. Peymann, K. Kück, D. Gabel, Ring opening of tetrahydropyran attached to undecahydro-*closo*-dodecaborate(1-) by nucleophiles. *Inorg. Chem.*, 1997, V. 36, N. 22, p. 5138-5139.
217. M. Gómez-Saso, D. F. Mullica, E. Sappenfield, F. G. A. Stone, Reaction of *nido*-7,8-C₂B₉H₁₃ with pentacarbonyl(methyl)manganese: Crystal structure of the charge-compensated complex [Mn(CO)₃{η⁵-7,8-C₂B₉H₁₀-10-O(CH₂)₄}]. *Polyhedron*, 1997, V. 15, N. 5-6, p. 791-803.
218. Н. Н. Кондаков, А. В. Орлова, А. И. Зинин, Б. Г. Кимель, Л. О. Кононов, И. Б. Сиваев, В. И. Брегадзе, Конъюгаты полиэдрических соединений бора с углеводами. Сообщение 3. Первый пример синтеза конъюгата додекаборат-аниона с дисахаридом - лактозой - в качестве потенциального агента для бор-нейтронозахватной терапии рака. *Изв. Акад. наук, Сер. хим.*, 2005, N. 5, с. 1311-1312.
219. А. В. Орлова, Н. Н. Кондаков, А. И. Зинин, Б. Г. Кимель, Л. О. Кононов, И. Б. Сиваев, В. И. Брегадзе, Унифицированный подход к синтезу конъюгатов полиэдрических соединений бора с углеводами – потенциальных агентов бор-нейтронозахватной терапии рака. *Биоорган. хим.*, 2006, Т. 32, N. 6, с. 632-642.
220. H. C. Kolb, K. B. Sharpless, The growing impact of click chemistry on drug discovery. *Drug Discovery Today*, 2003, V. 8, N. 24, p. 1128-1137.
221. J. E. Moses, A. D. Moorhouse, The growing applications of click chemistry. *Chem. Soc. Rev.*, 2007, V. 36, N. 8, p. 1249-1262.
222. A. V. Orlova, N. N. Kondakov, B. G. Kimel, L. O. Kononov, E. G. Kononova, I. B. Sivaev, V. I. Bregadze, Synthesis of novel derivatives of *closo*-dodecaborate anion with azido group at the terminal position of the spacer. *Appl. Organomet. Chem.*, 2007, V. 21, N. 2, p. 98-100.
223. I. B. Sivaev, S. Sjöberg, V. I. Bregadze, [C₂B₁₀]-[B₁₂] double cage boron compounds - a new approach to the synthesis of water-soluble boron-rich compounds for BNCT. *J. Organomet. Chem.*, 2003, V. 680, N. 1-2, p. 106-110.
224. A. Semioshkin, E. Nizhnik, I. Godovikov, Z. Starikova, V. Bregadze, Reactions of oxonium derivatives of [B₁₂H₁₂]²⁻ with amines: Synthesis and structure of novel B₁₂-based ammonium salts and amino acids. *J. Organomet. Chem.*, 2007, V. 692, N. 19, p. 4020-4028.
225. A. A. Semioshkin, S. N. Osipov, J. N. Grebenyuk, E. A. Nizhnik, I. A. Godovikov, G. T. Shchetnikov, V. I. Bregadze, An effective approach to 1,2,3-triazole

- containing *closo*-dodecaborates. *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 2007, V. 72, N. 12, p. 1717-1724.
226. A. Semioshkin, O. Tsaryova, O. Zhidkova, V. Bregadze, D. Wöhrle, Reactions of oxonium derivatives of $(B_{12}H_{12})^{2-}$ with phenols, and synthesis and photochemical properties of a phthalocyanine containing four $(B_{12}H_{12})^{2-}$ groups. *J. Porphyrins Phtalocyanines*, 2006, V. 10, N. 11, p. 1293-1300.
 227. А. А. Семиошкин, Ю. Н. Ласькова, О. Б. Жидкова, В. И. Брегадзе, Синтез новых строительных блоков на основе *клозо*-додекаборатного аниона. *Изв. Акад. наук, Сер. хим.*, 2008, N. 9, с. 1961-1963.
 228. A. Semioshkin, J. Laskova, A. Ilinova, V. Bregadze, Z. J. Lesnikowski, Reactions of oxonium derivatives of $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ with sulphur nucleophiles. Synthesis of novel B_{12} -based mercaptanes, sulfides and nucleosides. *J. Organomet. Chem.*, 2011, V. 696, N. 2, p. 539-543.
 229. A. Semioshkin, J. Laskova, O. Zhidkova, I. Godovikov, Z. Starikova, V. Bregadze, D. Gabel, Synthesis and structure of novel *closo*-dodecaborate-based glycerols. *J. Organomet. Chem.*, 2010, V. 695, N. 3, P. 370-374.
 230. T. Schaffran, F. Lissel, B. Samatanga, G. Karlsson, A. Burghardt, K. Edwards, M. Winterhalter, R. Peschka-Süss, R. Schubert, D. Gabel, Dodecaborate cluster lipids with variable headgroups for boron neutron capture therapy: Synthesis, physical-chemical properties and toxicity. *J. Organomet. Chem.*, 2009, V. 694, N. 11, p. 1708-1712.
 231. T. Schaffran, A. Burghardt, S. Barnett, R. Peschka-Süss, R. Schubert, M. Winterhalter, D. Gabel, Pyridinium lipids with the dodecaborate cluster as polar headgroup: Synthesis, characterization of the physical-chemical behavior, and toxicity in cell culture. *Bioconjugate Chem.*, 2009, V. 20, N. 11, p. 2190-2198.
 232. M. A. Grin, A. A. Semioshkin, R. A. Titeev, E. A. Nizhnik, J. N. Grebenyuk, A. F. Mironov, Synthesis of a cycloimide bacteriochlorin *p* conjugate with the *closo*-dodecaborate anion. *Mendeleev Commun.*, 2007, V. 17, N. 1, p. 14-15.
 233. V. I. Bregadze, A. A. Semioshkin, J. N. Las'kova, M. Y. Berzina, I. A. Lobanova, I. B. Sivaev, M. A. Grin, R. A. Titeev, D. I. Brittal, O. V. Ulybina, A. V. Chestnova, A. A. Ignatova, A. V. Feofanov, A. F. Mironov, Novel types of boronated chlorin e_6 conjugates via "click chemistry". *Appl. Organomet. Chem.*, 2009, V. 23, N. 9, p. 370-374.
 234. B. Birsöz, A. V. Efremenko, A. A. Ignatova, A. Gül, A.V. Feofanov, I. B. Sivaev, V. I. Bregadze, New highly-boronated Zn(II)-phthalocyanine: Synthesis and *in vitro*

- study. *Biochem. Biophys. J. Neutron Therapy Cancer Treatment*, 2013, V. 1, N. 1, p. 8-14.
235. A. Semioshkin, J. Laskova, B. Wojtczak, A. Andrysiak, I. Godovikov, V. Bregadze, Z. J. Lesnikowski, Synthesis of *closo*-dodecaborate based nucleoside conjugates, *J. Organomet. Chem.*, 2009, V. 694, N. 9-10, p. 1375-1379.
236. A. Semioshkin, V. Bregadze, I. Godovikov, A. Ilinova, Z. J. Lesnikowski, I. Lobanova, A convenient approach towards boron cluster modifications with adenosine and 2'-deoxyadenosine. *J. Organomet. Chem.*, 2011, V. 696, N. 23, p. 3750-3755.
237. A. Semioshkin, A. Ilinova, I. Lobanova, V. Bregadze, E. Paradowska, M. Studzińska, A. Jabłońska, Z. J. Lesnikowski, Synthesis of the first conjugates of 5-ethynyl-2'-deoxyuridine with *closo*-dodecaborate and cobalt-bis-dicarbollide boron clusters. *Tetrahedron*, 2013, V. 69, N. 37, p. 8034-8041.
238. К. Ю. Жижин, В. Н. Мустяца, Е. А. Малинина, Е. Ю. Матвеев, Л. В. Гоева, И. Н. Полякова, Н.Т. Кузнецов, Нуклеофильное раскрытие циклических заместителей в производных *клозо*-декаборатного аниона. *Ж. неорг. хим.*, 2005, Т. 50, N. 2, с. 243-249.
239. Е. Ю. Матвеев, В. М. Ретивов, Г. А. Разгоняева, К. Ю. Жижин, Н. Т. Кузнецов, Раскрытие циклического заместителя в анионах $[B_{10}H_9O_2C_4H_8]^-$, $[B_{10}H_9OC_4H_8]^-$ и $[B_{10}H_9OC_5H_{10}]^-$ при взаимодействии с отрицательно заряженными N-нуклеофилами. *Ж. неорг. хим.*, 2011, Т. 56, N. 10, с. 1628-1633.
240. Е. Ю. Матвеев, Г. А. Разгоняева, В. Н. Мустяца, Н. А. Вотинова, К. Ю. Жижин, Н. Т. Кузнецов, Оксониевые производные *клозо*-декаборатного аниона в реакциях с серу-содержащими нуклеофилами. *Изв. Акад. наук, Сер. хим.*, 2010, N. 3, с. 544-347.
241. Н. Т. Кузнецов, И. Г. Белая (Макаренко), А. В. Долганов, Г. Е. Зелинский, Е. Ю. Матвеев, К. Ю. Жижин, Я. З. Волошин, Ю. Н. Бубнов, Первый пример реберно-функционализированного клатрохелата железа(II) с шестью пendantsными *клозо*-боратными заместителями, *Изв. Акад. наук, Сер. хим.*, 2011, N. 12, с. 2469-2472.
242. A. V. Prikaznov, A. V. Shmal'ko, I. B. Sivaev, P. V. Petrovskii, V. I. Bragin, A. V. Kisin, V. I. Bregadze, Synthesis of carboxylic acids based on the *closo*-decaborate anion. *Polyhedron*, 2011, V. 30, N. 9, p. 494-501.

243. G.A. Olah, D.H. O'Brien, Stable carbonium ions. XXXVI. Protonated aliphatic ethers and their cleavage to carbonium ions. *J. Am. Chem. Soc.*, 1967, V. 89 N. 7, p. 1725-1728.
244. А. В. Приказнов, Ю. Н. Ласькова, А. А. Семиошкин, И. Б. Сиваев, А. В. Кисин, В. И. Брегадзе. Синтез борсодержащих производных тирозина на основе клозо-декаборатного и клозо-додекаборатного анионов. *Изв. Акад. наук, Сер. хим.*, 2011, N. 12, с. 2501-2505.
245. I. B. Sivaev, Z. A. Starikova, S. Sjöberg, V. I. Bregadze, Synthesis of functional derivatives of $[3,3'\text{-Co}(1,2\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})_2]^-$ anion. *J. Organomet. Chem.*, 2002, V. 649, N. 1, p. 1-8.
246. М. А. Грин, Р. А. Титеев, О. М. Бакиева, Д. И. Бриттал, И. А. Лобанова, И. Б. Сиваев, В. И. Брегадзе, А. Ф. Миронов, Новый борсодержащий конъюгат на основе циклоимида бактериохлорина *p*. *Изв. Акад. наук, Сер. хим.*, 2008, N. 10, с. 2188-2190.
247. И. А. Лобанова, М. Я. Берзина, И. Б. Сиваев, П. В. Петровский, В. И. Брегадзе. Новый подход к синтезу аминокислот на основе бис(дикарболлид)кобальта. *Изв. Акад. наук, Сер. хим.*, 2010, N. 12, с. 2246-2252.
248. М. А. Grin, R. A. Titeev, D. I. Brittal, O. V. Ulybina, A. G. Tsiprovskiy, M. Ya. Berzina, I. A. Lobanova, I. B. Sivaev, V. I. Bregadze, A. F. Mironov, New conjugates of cobalt bis(dicarbollide) with chlorophyll *a* derivatives. *Mendeleev Commun.*, 2011, V. 21, N. 2, p. 84-86.
249. A. V. Efremenko, A. A. Ignatova, A. A. Borsheva, M. A. Grin, V. I. Bregadze, I. B. Sivaev, A. F. Mironov, A. V. Feofanov, Cobalt bis(dicarbollide) *versus* closo-dodecaborate in boronated chlorin e_6 conjugates: implications for photodynamic and boron-neutron capture therapy. *Photochem. Photobiol. Sci.*, 2012, V. 11, N. 4, p. 645-652.
250. A. V. Efremenko, A. A. Ignatova, M. A. Grin, I. B. Sivaev, A. F. Mironov, V. I. Bregadze, A. V. Feofanov, Chlorin e_6 fused with a cobalt-bis(dicarbollide) nanoparticle provides efficient boron delivery and photoinduced cytotoxicity in cancer cells. *Photochem. Photobiol. Sci.*, 2014, V. 13, N. 1, p. 92-102.
251. T. Popova, A. Zaulet, F. Teixidor, R. Alexandrova, C. Viñas, Investigations on antimicrobial activity of cobaltabisdicarbollides. *J. Organomet. Chem.*, 2013, V. 747, p. 229-234.

252. J. Plešek, B. Grüner, S. Heřmanek, J. Bača, V. Mareček, J. Jänchenova, A. Lhotsky, K. Holub, P. Selucky, J. Rais, I. Cisařova, J. Časlavsky, Synthesis of functionalized cobaltacarboranes based on the *closo*-[(1,2-C₂B₉H₁₁)₂-3,3'-Co]⁻ ion bearing polydentate ligands for separation of M³⁺ cations from nuclear waste solutions. Electrochemical and liquid-liquid extraction study of selective transfer of M³⁺ metal cations to an organic phase. Molecular structure of the *closo*-[(8-(2-CH₃O-C₆H₄-O)-(CH₂CH₂O)₂-1,2-C₂B₉H₁₀)-(1',2'-C₂B₉H₁₁)-3,3'-Co]Na determined by X-ray diffraction analysis. *Polyhedron*, 2002, V. 21, N. 9-10, p. 975-986.
253. B. Grüner, J. Plešek, J. Bača, J. F. Dozol, V. Lamare, I. Cisařova, M. Bělohradsky, J. Časlavsky, Crown ether substituted cobalt bis(dicarbollide) ions as selective extraction agents for removal of Cs⁺ and Sr²⁺ from nuclear waste. *New J. Chem.*, 2002, V. 26, N. 7, p. 867-875.
254. B. Grüner, J. Plešek, J. Bača, I. Cisařova, J. F. Dozol, H. Rouquette, C. Viñas, P. Selucky, J. Rais, Cobalt bis(dicarbollide) ions with covalently bonded CMPO groups as selective extraction agents for lanthanide and actinide cations from highly acidic nuclear waste solutions. *New J. Chem.*, 2002, V. 26, N. 10, p. 1519-1527.
255. B. Grüner, L. Mikulašek, J. Bača, I. Cisařova, V. Böhmer, C. Danila, M. M. Reinoso-Garcia, W. Verboom, D. N. Reinhoudt, A. Casnati, R. Ungaro, Cobalt bis(dicarbollides)(1-) covalently attached to the calix[4]arene platform: The first combination of organic bowl-shaped matrices and inorganic metallocarborane cluster anions, *Eur. J. Org. Chem.*, 2005, N. 10, p. 2022-2039.
256. M. M. Reinoso-Garcia, D. Janczewski, D. N. Reinhoudt, W. Verboom, E. Malinowska, M. Pietrzak, C. Hill, J. Bača, B. Grüner, P. Selucky, C. Grüttner, CMP(O) tripodands: Synthesis, potentiometric studies and extractions, *New J. Chem.*, 2006, V. 30, N. 10, p. 1480-1492.
257. L. Mikulašek, B. Grüner, C. Danila, V. Böhmer, J. Časlavsky, P. Selucky, Synergetic effect of ligating and ionic functions, prearranged on a calix[4]arene. *Chem. Commun.*, 2006, N. 38, p. 4001-4003.
258. L. Mikulašek, B. Grüner, C. Dordea, V. Rudzevich, V. Böhmer, J. Haddaoui, V. Hubscher-Bruder, F. Arnaud-Neu, J. Časlavsky, P. Selucky, *tert*-Butyl-calix[4]arenes substituted at the narrow rim with cobalt bis(dicarbollide)(1-) and CMPO groups – new and efficient extractants for lanthanides and actinides. *Eur. J. Org. Chem.*, 2007, N. 28, p. 4772-4782.

259. P. Selucky, J. Rais, M. Lučanikova, B. Grüner, M. Kvičalova, K. Fejfarova, I. Cisařova, Lanthanide and actinide extractions with anionic ligands based on cobalt bis(dicarbollide) ions with covalently bonded CMPO functions, *Radiochim. Acta*, 2008, V. 96, N. 4-5, p. 273-284.
260. B. Grüner, M. Kvičalova, P. Selucky, M. Lučanikova, Anionic alkyl diglycoldiamides with covalently bonded cobalt bis(dicarbollide)(1-) ions for lanthanide and actinide extractions. *J. Organomet. Chem.*, 2010, V. 695, N. 9, p.1261-1264.
261. A. B. Olejniczak, J. Plešek, O. Křiž, Z. J. Lesnikowski, A nucleoside conjugate containing a metallocarborane group and its incorporation into a DNA oligonucleotide. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2003, V. 42, N. 46, p. 5740-5743.
262. A. B. Olejniczak, J. Plešek, Z. J. Lesnikowski, Nucleoside-metallocarborane conjugates for base-specific metal labeling. *Chem. Eur. J.*, 2007, V. 13, N. 1, p. 311-318.
263. A. B. Olejniczak, P. Mucha, B. Grüner, Z. J. Lesnikowski, DNA-dinucleotides bearing a 3',3'-cobalt- or 3',3'-iron-1,2,1',2'-dicarbollide complex, *Organometallics*, 2007, V.26, N. 14, p. 3272-3274.
264. B. A. Wojtczak, A. Andrysiak, B. Grüner, Z. J. Lesnikowski, "Chemical ligation": A versatile method for nucleoside modification with boron clusters. *Chem. Eur. J.*, 2008, V. 14, N. 34, p. 10675-10682.
265. E. Hao, T. J. Jensen, B. H. Courtney, M. G. H. Vicente, Synthesis and cellular studies of porphyrin-cobaltacarborane conjugates. *Bioconjugate Chem.*, 2005, V. 16, N. 6, p. 1495-1502.
266. M. Sibrian-Vazquez, E. Hao, T. J. Jensen, M. G. H. Vicente, Enhanced cellular uptake with a cobaltacarborane-porphyrin-HIV-1 Tat conjugate. *Bioconjugate Chem.*, 2006, V. 17, N. 4, p. 928-934.
267. E. Hao, M. Sibrian-Vazquez, W. Serem, J. C. Garno, F. R. Fronczek, M. G. H. Vicente, Synthesis, aggregation and cellular investigations of porphyrin-cobaltacarborane conjugates. *Chem. Eur. J.*, 2007, V. 13, N. 13, p. 9035-9047.
268. E. Hao, M. Zhang, W. E. K. M. Kadish, F. R. Fronczek, B. H. Courtney, M. G. H. Vicente, Synthesis and spectroelectrochemistry of N-cobaltacarborane porphyrin conjugates. *Bioconjugate Chem.*, 2008, V. 19, N. 11, p. 2171-2181.
269. P. Kubát, K. Lang, P. Cígler, M. Kožíšek, P. Matějček, P. Janda, Z. Zelinger, K. Procházka, V. Král, Tetraphenylporphyrin-cobalt(III) bis(1,2-dicarbollide) conjugates: from the solution characteristics to inhibition of HIV protease, *J. Phys. Chem. B*, 2007, V. 111, N. 17, p. 4539-4546.

270. М. А. Грин, Р. А. Титеев, Д. И. Бриттал, А. В. Честнова, А. В. Феофанов, И. А. Лобанова, И. Б. Сиваев, В. И. Брегадзе, А. Ф. Миронов, Синтез конъюгатов бис(дикарболлид)кобальта с природными хлоринами по реакции Соногаширы. *Изв. Акад. наук, Сер. хим.*, 2010, N. 1, с. 215-220.
271. H. Li, F. R. Fronczek, M. G. H. Vicente, Synthesis and properties of cobaltacarborane-functionalized Zn(II)-phthalocyanines. *Tetrahedron Lett.*, 2008, V. 49, N. 33, p. 4828-4830.
272. H. Li, F. R. Fronczek, M. G. H. Vicente, Cobaltacarborane-phthalocyanine conjugates: synthesis and photophysical properties. *J. Organomet. Chem.*, 2009, V. 694, N. 11, p. 1607-1611.
273. P. Cigler, M. Kožišek, P. Řežáčova, J. Brynda, Z. Otwinowski, J. Pokorna, J. Plešek, B. Grüner, L. Dolečková-Marešova, M. Maša, J. Sedlaček, J. Bodem, H.-G. Kräusslich, V. Kral, J. Konvalinka, From nonpeptide toward nonacarbon protease inhibitors: Metallacarboranes as specific and potent inhibitors of HIV protease. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 2005, V. 102, N. 43, p. 15394-15399.
274. M. Kožišek, P. Cigler, M. Lepšík, J. Fanfrlik, P. Řežáčova, J. Brynda, J. Pokorna, J. Plešek, B. Grüner, K. G. Šaškova, J. Vaclavikova, V. Kral, J. Konvalinka, Inorganic polyhedral metallacarborane inhibitors of HIV protease: A new approach to overcoming antiviral resistance. *J. Med. Chem.*, 2008, V. 51, N. 15, p. 4839-4843.
275. P. Řežáčova, J. Pokorna, J. Brynda, M. Kožišek, P. Cigler, M. Lepšík, J. Fanfrlik, J. Řežáč, K. G. Šaškova, I. Sieglova, J. Plešek, V. Šicha, B. Grüner, H. Oberwinkler, J. Sedlaček, H.-G. Kräusslich, P. Hobza, V. Kral, J. Konvalinka, Design of HIV protease inhibitors based on inorganic polyhedral metallacarboranes. *J. Med. Chem.*, 2009, V. 52, N. 22, p. 7132-7141.
276. P. Farras, F. Teixidor, R. Kivekäs, R. Sillanpää, C. Viñas, B. Grüner, I. Cisarova, Metallacarboranes as building blocks for polyanionic polyarmed aryl-ether materials. *Inorg. Chem.*, 2008, V. 47, N. 20, p. 9497-9508.
277. B. P. Dash, R. Satapathy, J. A. Maguire, N. S. Hosmane, Facile synthetic routes to phenylene and triazine core based dendritic cobaltabisdicarbollides. *Organometallics*, 2010, V. 29, N. 21, p. 5230-5235.
278. R. Nuñez, E. J. Juarez-Perez, F. Teixidor, R. Santillan, N. Farfan, A. Abreu, R. Yopez, C. Viñas, Decorating poly(alkyl aryl-ether) dendrimers with metallacarboranes. *Inorg. Chem.*, 2010, V. 49, N.21, p. 9993-10000.

279. A. Ursu, F. P. Schmidtchen, Selective host-guest binding of anions without auxiliary hydrogen bonds: Entropy as an aid to design. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2012, V. 51, N. 1, p. 242-246.
280. М. Ю. Стогний, И. Б. Сиваев, П. В. Петровский, В. И. Брегадзе, Галогенирование производных 7,8-дикарба-нидо-ундекаборатного аниона $[10\text{-RO-}7,8\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11}]^-$. *Ж. общ. хим.*, 2012, Т. 82, N. 1, с. 95-98.
281. М. Ю. Стогний, Г. С. Казаков, И. Б. Сиваев, В.И. Брегадзе, Синтез подандов с нидо-карборанильными группами как основы для сборки краун-эфиров с внедренным металакарборановым фрагментом. *Изв. Акад. наук, Сер. хим.*, 2013, N. 3, с. 699-704.
282. J. Plešek, B. Stibr, S. Heřmanek, A $[8,8'\text{-}\mu\text{-I-}3\text{-Co}(1,2\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10})_2]$ metallocarborane complex with a iodonium bridge. Evidence for a bromonium analogue. *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 1984, V. 49, N. 6, p. 1492-1496.
283. С. П. Князев, В. Н. Кишин, Е. А. Чернышев, Реакция нитрилов с иодониевой солью бис(1,2-дикарболлил)кобальта. *Докл. Акад. наук*, 1993, Т. 333, с. 732-733.
284. P. Selucký, J. Plešek, J. Rais, M. Kyrš, L. Kadlecová, Extraction of fission products into nitrobenzene with dicobalt tris-dicarbollide and ethyleneoxy-substituted cobalt bis-dicarbollide. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 1991, V. 149, N. 1, p. 131-140.
285. V. I. Bregadze, I. D. Kosenko, I. A. Lobanova, Z. A. Starikova, I. A. Godovikov, I. B. Sivaev, C-H bond activation of arenes by $[8,8'\text{-}\mu\text{-I-}3,3'\text{-Co}(1,2\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10})_2]$ in the presence of sterically hindered Lewis bases. *Organometallics*, 2010, V. 29, N. 21, p. 5366-5372.
286. D.W. Stephan, Frustrated Lewis pairs: A new strategy to small molecule activation and hydrogenation catalysis. *Dalton Trans.*, 2009, N. 17, p.3129-3136.
287. D.W. Stephan, Activation of dihydrogen by non-metal systems. *Chem. Commun.*, 2010, V. 46, N. 45, p. 8526-8533.
288. I. D. Kosenko, I. A. Lobanova, I. A. Godovikov, Z. A. Starikova, I. B. Sivaev, V. I. Bregadze, Mild C-H activation of activated aromatics with $[8,8'\text{-}\mu\text{-I-}3,3'\text{-Co}(1,2\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10})_2]$: Just mix them. *J. Organomet. Chem.*, 2012, V. 721-722, p. 70-77.
289. J. Ran, M. W. Wong, Saturated hydrocarbon - benzene complexes:□ Theoretical study of cooperative CH/ π interactions. *J. Phys. Chem. A*, 2006, V. 110, N. 31, p. 9702-9709.

290. R. M. Kumar, M. Elango, R. Parthasarathi, D. Vijay, V. Subramanian, The role of C–H... π interaction in the stabilization of benzene and adamantane clusters. *J. Chem. Sci.*, 2012, V. 124, N. 1, p. 193-202.
291. R. Bernard, D. Cornu, D. Luneau, D. Naoufal, J.-P. Scharff, P. Miele, Synthesis and X-ray structural characterization of the triphenylphosphine derivative of the *closo*-dodecaborate anion, *closo*-[B₁₂H₁₁P(C₆H₅)₃][N(*n*-C₄H₉)₄]. *J. Organomet. Chem.*, 2005, V. 690, N. 11, p. 2745-2749.
292. K. M. Kim, Y. Do, C. B. Knobler, M. F. Hawthorne, Synthesis and structural characterization of a zwitterionic triphenylphosphine derivative of the dicarbollide anion: [*nido*-9-P(C₆H₅)₃-7,8-C₂B₉H₁₁]. *Bull. Korean Chem. Soc.*, 1989, V. 10, N. 3, p. 321-322.
293. O. Tutusaus, R. Nunez, C. Viñas, F. Teixidor, I. Mata, E. Molin, Synthesis, characterization, and dynamic studies of 12-vertex η^5 -ruthenium(II) *closo*-phosphine complexes with monoanionic [10-*L-nido*-7-R-7,8-C₂B₉H₉][–] ligands. *Inorg. Chem.*, 2004, V. 43, N. 19, p. 6067-6074.
294. R. E. King III, S. B. Miller, C. B. Knobler, M. F. Hawthorne, Simultaneous conversion of NiPR₃ and BH to NiH and BPR₃ linkages by thermal rearrangement of d⁸ *closo*-bis(triarylphosphine)nickelacarboranes. Crystal and molecular structure of [*closo*-3-(μ -CO)-8-PPh₃-3,1,2-NiC₂B₉H₁₀]₂: A dimeric nickelacarborane complex containing a metal-metal bond. *Inorg. Chem.*, 1983, V. 22, N. 24, p. 3548-3554.
295. G. Ferguson, J. F. Gallagher, M. McGrath, J. P. Sheehan, T. R. Spalding, J. D. Kennedy, Metallaheteroborane chemistry. Part 11. Selective syntheses of the palladium heteroborane complexes [2,2-(PR₃)₂-*closo*-2,1-PdEB₁₀H₁₀](R₃= Ph₃, MePh₂ or Me₂Ph; E = Se or Te) and [2-X-2-(PPh₃)-*closo*-2,1-PdTeB₁₀H₉(PPh₃)](X = Cl, Br, I, CN, SCN or O₂CMe). *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1993, N. 1, p. 27-34.
296. J. P. Sheehan, T. R. Spalding, G. Ferguson, J. F. Gallagher, B. Kaitner, J. D. Kennedy, Metallaheteroborane chemistry. Part 12. Synthesis of cationic metallaheteroboranes [2-*L*-2-(PPh₃)-*closo*-2,1-PdTeB₁₀H₉(PPh₃)]⁺[BF₄][–]; molecular structures of the compounds with L = H₂O or CO. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1993, N. 1, p. 35-42.
297. G. Ferguson, J. F. Gallagher, J. P. Sheehan, T. R. Spalding, J. D. Kennedy, R. Macías, An alternative route to cationic metallaheteroboranes. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1993, N. 20, p. 3147-3148.

298. H. Jacobsen, H. Berke, S. Doring, G. Kehr, G. Erker, R. Frohlich, O. Meyer, Lewis acid properties of tris(pentafluorophenyl)borane. Structure and bonding in $L-B(C_6F_5)_3$ complexes. *Organometallics*, 1999, V. 18, N. 9, p. 1724-1735.
299. И. Д. Косенко, И. А. Лобанова, И. Б. Сиваев, П. В. Петровский, В. И. Брегадзе, Синтез гетерозамещенных производных бис(1,2-дикарболлид)кобальта. *Изв. Акад. наук, Сер. хим.*, 2011, N. 11, с. 2308-2311.
300. A. Del Grosso, R. G. Pritchard, C. A. Muryn, M. J. Ingleson, Chelate restrained boron cations for intermolecular electrophilic arene borylation. *Organometallics*, 2010, V. 29, N. 1, p. 241-249.
301. M. A. Beckett, D. S. Brassington, S. J. Coles, M. B. Hursthouse, Lewis acidity of tris(pentafluorophenyl)borane: crystal and molecular structure of $B(C_6F_5)_3 \cdot OPEt_3$. *Inorg. Chem. Commun.*, 2000, V. 3, N. 10, p. 530-533.
302. N. Burford, R. E. Spence, A. Linden, T. S. Cameron, The structures of the isostructural adducts triphenylphosphine oxide-trifluoroborane and triphenylarsine oxide-trifluoroborane. *Acta Cryst., Sect. C*, 1990, V. 46, N. 1, p. 92-95.
303. I. B. Sivaev, V. I. Bregadze, Lewis acidity of boron compounds, *Coord. Chem. Rev.*, 2014, DOI: 10.1016/j.ccr.2013.10.017
304. B. Grüner, I. Císařova, J. Časlavsky, B. Bonnetot, D. Cornu, Synthesis of 12-hydroxy and 12-dioxane derivatives of the *closo*-1-carbadodecaborate(1-) ion. *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 2002, V. 67, N. 7, p. 953-964.
305. M. Komura, H. Nakai, M. Shiro, Regioselective synthesis of $[1-B_{10}H_9(SH)]^{2-}$ and $[2-B_{10}H_9(SH)]^{2-}$: Potential agents for boron-neutron capture therapy of brain tumours. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1987, N. 8, p. 1953-1956.
306. H. D. Hall, B. D. Ulrich, R. G. Kultyshev, J. Liu, S. Liu, E. A. Meyers, S. Greau, S. G. Shore, Synthesis, characterization, and chemistry of dimethyl sulfide derivatives of *closo*- $B_{10}H_{10}^{2-}$. *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 2002, V. 67, N. 7, p. 1007-1024.
307. E. J. M. Hamilton, G. T. Jordan IV, E. A. Meyers, S. G. Shore, One-step preparation of dimethyl sulfide substituted icosahedral boranes: The crystal and molecular structures of 1,7-(SMe_2) $_2B_{12}H_{10}$, 1,12-(SMe_2) $_2B_{12}H_{10}$, and $[SMe_3][B_{12}H_{11}(SMe_2)] \cdot MeCN$. *Inorg. Chem.*, 1996, V. 35, N. 18, p. 5335-5341.
308. Z. Janoušek, J. Plešek, S. Heřmánek, K. Baše, L.J. Todd, W.F. Wright, Synthesis and characteristics of sulfur interligand bridge-derivatives and of some S-substituted compounds in the $(C_2B_9H_{11})_2Co^-$ series. Conformations of

- (C₂B₉H₁₁)₂M^{x-} metallocarboranes. *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 1981, V. 46, N. 11, p. 2818-2833.
309. O. Tutusaus, F. Teixidor, R. Nuñez, C. Viñas, R. Sillanpää, R. Kivekäs, Recent studies on RR'S·C₂B₉H₁₁ charge-compensated ligands: Crystal structures of 10-(S(CH₃)₂)-7,8-C₂B₉H₁₁ and 10-(S(CH₂)₄)-7,8-C₂B₉H₁₁. *J. Organomet. Chem.*, 2002, V. 657, N. 1-2, p. 247-255.
 310. J. Plešek, Z. Janoušek, S. Heřmánek, Four new (CH₃)₂S·C₂B₉H₁₁ isomers. *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 1978, V. 43, N. 11, p. 2862-2858.
 311. J. Plešek, S. Heřmánek, Syntheses and properties of substituted icosahedral carborane thiols. *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 1981, V.46, N. 3, p.687-692.
 312. M. Yu. Stogniy, I. B. Sivaev, P. V. Petrovskii, V. I. Bregadze, Synthesis of monosubstituted functional derivatives of carboranes from 1-mercapto-*ortho*-carborane: 1-HOOC(CH₂)_nS-1,2-C₂B₁₀H₁₁ and [7-HOOC(CH₂)_nS-7,8-C₂B₉H₁₁]⁻ (n = 1-4). *Dalton Trans.*, 2010, V. 39, N. 7, p. 1817-1822.
 313. M. Yu. Stogniy, I. B. Sivaev, I. A. Godovikov, Z. A. Starikova, V. I. Bregadze, S. Qi, Synthesis of new ω-amino- and ω-azidoalkyl carboranes. *New J. Chem.*, 2013, V. 37, N. 12, p. 3865-3868.
 314. M. Yu. Stogniy, M. V. Zakharova, I. B. Sivaev, I. A. Godovikov, A. O. Chizov, V. I. Bregadze, Synthesis of new carborane-based amino acids. *Polyhedron*, 2013, V. 55, p. 117-120.
 315. S. V. Timofeev, M. V. Zakharova, E. M. Mosolova, I. A. Godovikov, I. V. Ananyev, I. B. Sivaev, V. I. Bregadze, Tungsten carbonyl σ-complexes of *nido*-carborane ethioethers. *J. Organomet. Chem.*, 2012, V. 721-722, p. 92-96.
 316. M. V. Zakharova, I. B. Sivaev, S. A. Anufriev, S. V. Timofeev, K. Yu. Suponitsky, I. A. Godovikov, V. I. Bregadze, A new approach to the synthesis of functional derivatives of *nido*-carborane: Alkylation of [9-MeS-*nido*-7,8-C₂B₉H₁₁]⁻. *Dalton Trans.*, 2014, V. 43, N. 13, p. 5044-5053.
 317. E. Svantesson, J. Pettersson, Å. Olin, K. Markides, S. Sjöberg, A kinetic study of the self-degradation of *o*-carboranylalanine to *nido*-carboranylalanine in solution. *Acta Chem. Scand.*, 1999, V. 53, p. 731-736.
 318. R. Brockman, K. Challis, G. Froehner, T. D. Getman, The preparation of two thioether *o*-carborane derivatives and the use of ¹³C NMR to study their stereoselective deboration. *Main Group Met. Chem.*, 2002, V. 25, N. 10, p. 629-634.

319. S. V. Timofeev, O. B. Zhidkova, E. A. Prikaznova, I. B. Sivaev, A. Semioshkin, I. A. Godovikov, Z. A. Starikova, V. I. Bregadze, Direct synthesis of *nido*-carborane derivatives with pendant functional groups by copper-promoted reactions with dimethylalkylamines, *J. Organomet. Chem.*, 2014, V. 757, p. 21-27.